

A tritionátion néhány redoxireakciójának kinetikai vizsgálata

Ph.D. értekezés

írta:

Csekő György

témavezető:

Dr. Horváth Attila

egyetemi docens

Pécsi Tudományegyetem

Kémia Doktori Iskola

Pécs

2014

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	3
2. A tritionát-jód reakció kinetikai vizsgálata	11
2.1. Kísérleti rész	11
2.1.1. Felhasznált anyagok	11
2.1.2. Mérési módszerek, műszerek	12
2.1.3. A mérési adatok kezelése	13
2.2. Eredmények	13
2.2.1. Sztöchiometriai vizsgálatok	13
2.2.2. A kísérleti görbék jellegzetességei	14
2.2.3. Javasolt kinetikai modell	17
2.2.4. Formál kinetika	23
3. A tritionát-HOCl reakció kinetikai vizsgálata	25
3.1. Kísérleti rész	25
3.1.1. Felhasznált anyagok	25
3.1.2. Mérési módszerek, műszerek	26
3.1.3. A mérési adatok kezelése	28
3.2. Eredmények	28
3.2.1. Sztöchiometria	28
3.2.2. Kezdeti sebességek tanulmányozása	29
3.2.3. Javasolt kinetikai modell	30
4. A tritionát-klór-dioxid reakció kinetikai vizsgálata	41
4.1. Kísérleti rész	41
4.1.1. Felhasznált anyagok	41
4.1.2. Mérési módszerek, műszerek	42

4.1.3.	A mérési adatok kezelése	42
4.2.	Eredmények	43
4.2.1.	Sztöchiometria	43
4.2.2.	Kezdeti sebességek tanulmányozása	44
4.2.3.	Javasolt kinetikai modell	45
4.2.4.	Formál kinetika	54
5.	A tritonát–klorit reakció vizsgálata	58
5.1.	Kísérleti rész	58
5.1.1.	Felhasznált anyagok	58
5.1.2.	A mérési módszerek, műszerek	59
5.1.3.	Számításoknál használt módszerek	60
5.2.	Eredmények	60
5.2.1.	Sztöchiometriai vizsgálatok	60
5.2.2.	Kezdeti sebességek módszere	62
5.2.3.	1D-front sebességének tanulmányozása	64
5.2.4.	Az 1D-front terjedésének a modellje	67
	Összefoglalás	71
	Irodalomjegyzék	74
	Köszönetnyilvánítás	80
	Melléklet	81

1. fejezet

Bevezetés

Az elmúlt évszázad második felében a kémikusok nagy figyelmet fordítottak az úgynevezett egzotikus kémiai jelenségek tanulmányozására. Az egzotikus jelző kezdetben csak a jelenségek ritka voltának hangsúlyozására szolgált,¹ mára azonban használata általánossá vált, így érdemes azokat a kritériumokat meghatározni, ami alapján egy kémiai rendszert egzotikusnak lehet nevezni.² Ezek a következők:

- legalább egy komponens koncentráció–idő görbéjén minimum két szélsőérték észlelhető,
- egy-, két- vagy háromdimenziós térbeli szerkezet jelenik meg, azaz valamely komponens koncentrációja valamelyik térkoordináta függvényében legalább két szélsőértéket mutat,
- a rendszerben monoton behatásra (egyenletes anyagáram, állandó intenzitású megvilágítás, egyenáramú elektrolízis, stb.) periodikus változások következnek be,
- a rendszer periodikus anyag vagy energia behatására eltérő periodicitású változással reagál.

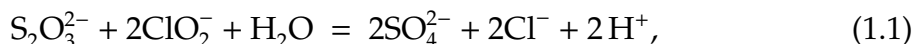
Ezeket a jelenségeket szokás felosztani időben és térben periodikus jelenségekre, de e kettő egymástól nehezen elválasztható.

Az időben periodikus kémiai viselkedést mutató rendszereket a XIX. század elején fedezték fel. Ostwald³ és munkatársai periodikusságot figyeltek meg a króm sósavban történő oldásakor. Kicsit később, 1908-ban Spitalsky a kromát(IV) által katalizált hidrogén-peroxid bomlása során bizonyos esetekben több szélsőértéket

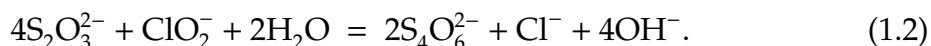
tapasztalt a reakciósebességben.⁴ Ezeket a reakciókat nem lehet egyértelműen homogén rendszereknek tekinteni, mert mindkét esetben gázfejlődés tapasztalható ugyanúgy, mint a hangyasav–kénsav reakcióban, ahol a keletkező szén-monoxid képződésében figyeltek meg periódusokat.⁵ Az első, bizonyos feltételekkel homogénnek tekinthető oszcillációs reakció a hidrogén-peroxid–jódát rendszer, melyben Bray 1924-ben a jód koncentrációjában észlelt oszcillációt.⁶ Az igazi nagy áttörést okozó felfedezés 1950-ben történt,⁷ ugyanis ebben az évben kezdte meg a kísérleteit Belouszov a bromát–citromsav–cérium(III) rendszeren (BZ-reakció). Periodikus színváltozást észlelt a reakcióban, amely a katalizátor oxidált és redukált formájának koncentrációváltozásához köthető. Dolgozatát sokáig nem fogadták el, mert úgy gondolták, hogy az a termodinamika II. főtételenek ellentmond. Zsabotyinszki 1961-ben kezdte tanulmányozni ezt a reakciót,⁸ de az érdeklődés középpontjába csak azután került, hogy 1967-ben megjelent Degn tanulmánya a Nature-ben.⁹ Néhány évvel később, 1972-ben már megadták az oszcillációt értelmező mechanizmust is.¹⁰ Mára az ismert, időben periodikus viselkedést mutató rendszerek száma meghaladja a százat,² hisz a mechanizmusok egyre jobb megismerése lehetővé teszi az időben periodikus jelenségeket mutató rendszerek szisztematikus keresését. Az elmúlt néhány évtized számítástechnikai és mérés technikai fejlődése pedig hozzájárult a reakciómechanizmusok mind részletesebb megismeréséhez és megértéséhez.

A térben periodikus jelenségeknek az ad kiemelkedően fontos szerepet, és így mind a mai napig nem csökkent a kémikusok érdeklődése ezen jelenségek iránt, hogy segítségükkel a mindennapi életben nehezen megfigyelhető folyamatokat lehet modellezni. Az egydimenziós reakciófront mozgása teljesen analóg a gyújtószinóron terjedő láng mozgásával,² a kétdimenziós reakciófront mozgása pedig analógiát mutat a bozóttüzek terjedésével.² Térben periodikus jelenséget is elsőként inhomogén rendszerben figyeltek meg. 1896-ban Liesegang sávok szerkezet kialakulását észlelte vizskózus oldatokban lejátszódó csapadékképződési reakciók során.¹¹ Brewster ritmikus kristályosodást tapasztalt mind vékony folyadék-, illetve oldatrétegből való kristályosodáskor, mind pedig nagyobb méretű kristályok képződése esetén.^{12,13} Homogén, oldatfázisú, nem kevert rendszerekben mutatkozó, térben tovaterjedő reakciót Luther figyelt meg elsőnek.¹⁴ Habár az eredeti kísérleti eredményeinek — a reaktánsok inhomogenitása miatt¹⁵ — reprodukálása nem volt teljesen sikeres, elméleti megállapításai lényegében ma is érvényesek. Ezek

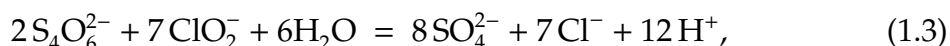
értelmében minden homogén oldatfázisú autokatalitikus reakcióban jelentkezhet a reakció térbeni terjedése, ha a sebességi együtthatók és a diffúziós állandók értékei bizonyos peremfeltételnek megfelelnek. A reakciófrontokkal kapcsolatos kutatások a '80-as években lendültek fel. Autokatalitikus hullámokra vonatkozó első modern-kori vizsgálatokat Hanna és munkatársai végezték 1982-ben.² Jól reprodukálható frontreakciót találtak a jodát–arzenit(III) reakció vizsgálata során.¹⁶ Számos más kémiai rendszerben is megfigyeltek kémiai hullámok és térbeli szerkezetek létrejöttét. Ilyen rendszerek például a klorit–jodid,¹⁷ a klorit–tioszulfát,¹⁸ salétromsav–ferroin reakciók.¹⁹ A klorit–tioszulfát reakciót a '90-es évek elején számos kutatócsoport vizsgálta, mivel sok érdekes egzotikus kémiai jelenséget mutat.* Többek között autokatalitikus viselkedést,²⁰ oszcillációt,²⁰ és aperiodikus (kaotikus) viselkedést,^{21,22} valamint nem kevert körülmények között reakciófrontot lehet megfigyelni.²³ Egy további meglepő tulajdonsága a reakciónak, hogy a legnagyobb odafigyelés mellett is nehezen reprodukálhatóak a kísérleti eredmények — nem pufferelt közegben — a két eltérő reakcióút miatt,¹⁸ mely közül az egyik hidrogénionra nézve autokatalitikus és a hidrogénion részrendűsége 1, a másik pedig a pH növekedésével jár. A két eltérő reakcióút sztöchiometriai egyenlete a következő:



valamint



Amennyiben az (1.2) egyenlet által definiált sztöchiometria szerint játszódik le a reakció, ami a pH növekedéssel jár, az autokatalitikus lépés nem tud érvényre jutni. Azonban ha egy végesen kicsi térfogatelemben a hidrogénion koncentrációja elér egy bizonyos értéket, akkor az autokatalitikus folyamat fogja irányítani a reakció lejátszódását és az pillanatok alatt véget ér. A két eltérő úton 2 különböző kéntartalmú részecske keletkezik, az autokatalitikus úton szulfácion, míg a másikon tetrationsion. Mivel a tetrationsion is képes reagálni a kloritionnal, ezért Nagypál és munkatársai javaslatot tettek a tetrationsion–klorit rendszert (CT-reakció) sztöchiometriai egyenletére:¹⁸



*Érdekes azonban, hogy olyan széleskörű mechanizmusvizsgálaton nyugvó kinetikai modell még nem született, amely képes az összes egzotikus kémiai jelenség magyarázatára.

és megadták a reakció sebességi egyenletét¹⁸

$$r_1 = -\frac{1}{7} \frac{d[\text{ClO}_2^-]}{dt} = 1 \times 10^9 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1} [\text{ClO}_2^-] [\text{S}_4\text{O}_6^{2-}] [\text{H}^+]^2. \quad (1.4)$$

A reakcióról megállapították, hogy hidrogénionra nézve szuperkatalitikus,[†] valamint, hogy a kloridion kismértékben növeli a reakció kezdeti sebességét. A szerzők ezt a klorid-katalizált kloritbomlásnak tulajdonították.²⁴ A publikációban hangsúlyozták, hogy a reakció rendkívül összetett, továbbá a hidrogénion részrendősége a reakció során nő, majdnem elérve a hármat.¹⁸ 1996-ban Tóth és munkatársai cellás szerkezet létrejöttét figyelték meg a nemkevert CT-reakcióban, ha a hidrogénionok egy részét immobilizálták.²⁵ Ezek után a CT-reakciót intenzíven tanulmányozták, segítségével számos érdekes kémiai jelenséget vizsgáltak, mint mintázatképződést,^{25,26} 2D-instabilitást,^{27–47} 3D-front instabilitást,⁴⁸ térbeli binstabilitást,^{49,50} gerjesztett hullámokat^{49,51} és oszcillációt.⁵¹ A jelenségek leírásánál kezdetben a Nagypál és munkatársai által meghatározott sebességi egyenletet és sebességi együtthatót használták. Kiderült azonban, hogy a sebességi együttható értékét jelentősen módosítani kell. Tóth és munkatársai $7,28 \times 10^4 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$ -et javasoltak a sebességi együttható értékének.⁵² Más kutatók azt találták, hogy a kísérleti eredményeik jobban modellezhetők, ha a sebességi együttható értékét $5 \times 10^6 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$ -nek választják.^{49–51} Ezen látszólagos ellentmondások gyökerezhetnek a reakció bonyolultságában, hiszen a kezdeti sebességek módszerével meghatározott információk jelentősen eltérhetnek a reakció későbbi szakaszán tapasztalt viselkedésből megállapítottaktól.

A nemlineáris jelenségek vizsgálatával párhuzamosan megindult egy kutatómunka, melynek célja a CT-rendszer mechanizmusának a megismerése. 2004-ben Horváth és munkatársai kimutatták a klorit-ionnak a saját-inhibíciós hatását.⁵³ Megfigyelték, hogy megfelelő kísérleti körülmények között a reakcióban klór-dioxid fejlődik. Egy rövid indukciós periódus után a klór-dioxid fejlődési sebessége állandóvá válik, a reakciókörülményektől függően akár 30 percre is. Ezt az állandó klór-dioxid fejlődési sebességet elnevezték stabilizált sebességnek. Azt tapasztalták, hogy a reakció 100. másodpercében meghatározott stabilizált sebesség akár másfél nagyságrenddel csökkenhet, ha növeljük a klorit-ion koncentrációját. 2006-ban Horváth és munkatársai,⁵⁴ a szisztematikus kutatómunka végén, amely so-

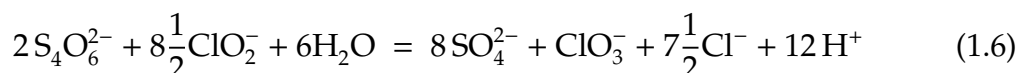
[†]Akkor nevezünk szuperkatalitikusnak egy reakciót, ha az autokatalizátor részrendősége nagyobb mint 1.

rán megvizsgálták a hipoklórosav–klorit,⁵⁵ a hipoklórossav–tetracionát,⁵⁶ a klór-dioxid–tetracionát,⁵⁷ a klór-dioxid–szulfit⁵⁸ reakciót és a klórossav bomlását,⁵⁹ javaslatot tettek a CT-reakció kinetikai modelljére. Ezen 14 lépéses modell segítségével[‡] értelmezni tudták a klorition saját-inhibícióját és a 3 különböző részecskéhez — $H^+, Cl^-, HOCl$ — kötődő autokatalízist. A CT-reakció termodinamikailag legkedvezőbb sztöchiometriáját[§], amit Nagypál és munkatársai javasoltak a rendszer első vizsgálatakor,¹⁸ nem sikerült igazolniuk. Méréseik szerint is az egyetlen kén-tartalmú végtermék a szulfátion, de klór-dioxidot, és klorátiont mindig detektáltak, mint klórtartalmú végterméket a kloridion mellett. Ezért két határsztöchiometriát javasoltak, igaz nem tudtak olyan kísérleti körülményeket teremteni, hogy tisztán az egyik határsztöchiometria alapján játszódjon le a reakció. A két egyenlet lineáris kombinációjával azonban az aktuális sztöchiometria minden összetétel mellett előállítható.⁵⁴

2010-ben Peintler és munkatársai megpróbálták összhangba hozni a nemkevert rendszerekben szerzett ismereteket a reakció mechanizmusa során megszerzett tapasztalatokkal.⁶⁰ Javaslatot tettek a CT-reakció sztöchiometriájára kis klorition feleslegben — ami a jellemző kísérleti körülmény a térben periodikus jelenségek vizsgálatánál — úgy találták, hogy figyelembe kell venni a klorition bomlását is.



Ha a reakció során kismértékű klorition felesleget alkalmazunk – 1:4 koncentrációarány – akkor az alábbi sztöchiometriaival egyenlettel jellemezhető a CT-reakció:



A térben periodikus jelenségek leírásánál használt sebességi egyenletet módosították, a Nagypál és munkatársai¹⁸ által meghatározott sebességi egyenlet helyett javasoltak egy új 2 tagból álló összefüggést. Ez az egyenlet magában rejti a hidrogénion változó részrendűségét, amire már Nagypál és munkatársai¹⁸ is felhívták a figyelmet az eredeti tanulmányban.

$$r = (1,6 \times 10^5 M^{-3} s^{-1} [H^+]^2 + 3,6 \times 10^7 M^{-4} s^{-1} [H^+]^3) [S_4O_6^{2-}] [ClO_2^-] \quad (1.7)$$

A sebességi egyenletben a hidrogénion koncentrációja második és harmadik hatványon is szerepel, ezért a nemkevert CT-vizsgálatoknál nagy figyelmet kell fordítani

[‡]Kiegészítve a már ismert klór-dioxid–tetracionát reakció kinetikai modelljével.⁵⁷

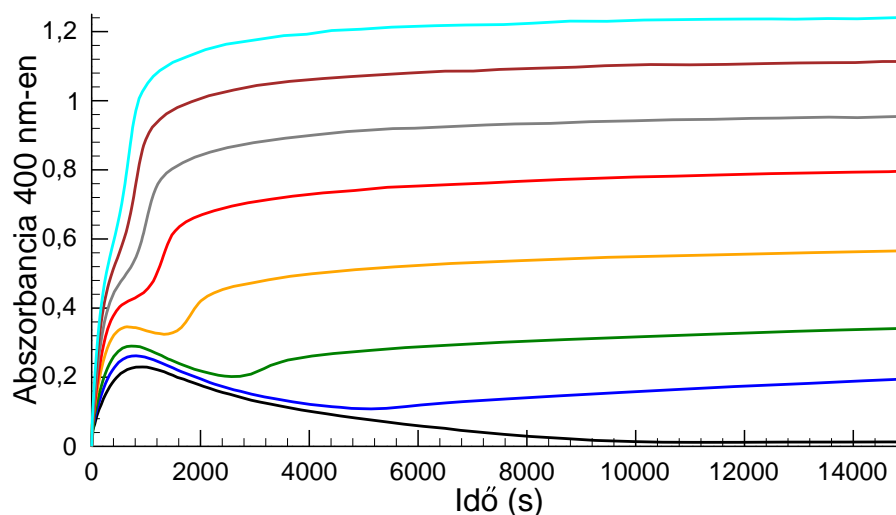
[§]A termodinamikailag legkedvezőbb sztöchiometria alatt azt értjük, mikor a reakcióban a termodinamikailag legstabilabb vegyületek keletkeznek.

arra, hogy a hidrogénion koncentrációja ne növekedhessen egy határérték felé, ami a reakciófront spontán begyulladását okozza. Ezt a frontreakciók vizsgálatánál úgy akadályozzák meg, hogy valamilyen erős bázissal meglúgosítják a reaktánsokat tartalmazó reakcióelegyet.^{25,26,33,47,61} A tetratationáionról azonban ismert, hogy lúgos közegben hidrolizál.^{62,63} Ha a pH nagyobb mint 10, akkor a tetratationáion hidrolízise tritionát- és tioszulfáionokat eredményez. Ez a reakció elsőrendű mind tetratationáionra, mind hidroxidionra nézve. Varga és munkatársai 2007-ben egy 10 lépéses kinetikai modellt javasoltak a tetratationáion lúgos hidrolízisére pH 9,2–12,2-es tartományban.⁶² Peintler és munkatársai számításai szerint, ilyen reakciókörülmények között 10 perc alatt — amely elegendő lehet az oldat termosztálásához — is oly mértékű a tetratationáion lúgos hidrolízise, hogy a kiindulási mennyiség közel 60%-a elhidrolizálhat, miközben tioszulfát-, tritionát-, szulfát-, és szulfit-ionok keletkeznek. A tioszulfát-klorit,¹⁸ valamint a szulfit-klorit⁶⁴ reakció kinetikai viselkedésére már korábban javaslatot tettek, így ezen mellékreakciók figyelembe vehetők a modellszámításoknál. Viszont szisztematikus keresés után arra a meglepő eredményre jutottunk, hogy a tritionát-klorit reakció kinetikájáról semmilyen adat nem lelhető fel az irodalomban. Sőt, az egyetlen számunkra releváns találatban a tritionáion lúgos hidrolízisééről találtunk információt, mely szerint ez az ion sokkal stabilabb lúgos körülmények között mint a tetratationáion.⁶³

Az irodalomban talált még meg nem oldott problémák miatt arra a következtetésre jutottunk, hogyha a nemkevert CT-rendszerrel végzett mérések modellezésénél figyelembe szeretnénk venni a tritionát-klorit mellékreakciót, meg kell ismernünk annak kinetikai viselkedését. A tájékozódó mérések során azt találtuk, hogy a reakció kinetikája rendkívül összetett ((1.1) ábra).

A reakciót 400 nm-en követtük, ahol csak a klór-dioxidnak van elnyelése. Azt tapasztaltuk, hogyha állandó tritionáion koncentráció mellett változtatjuk a klorition koncentrációját, a fejlődő klór-dioxid-idő görbék jellege háromféleképp alakulhat:

- kis klorition koncentrációknál a reakció végére a klór-dioxid elfogy,
- bizonyos körülmények között egy lokális minimumon keresztül éri el a maximális koncentrációját a klór-dioxid,
- nagy klorition felesleg esetén pedig egy inflexiós pont figyelhető meg a görbén.



1.1. ábra. Mért kinetikai görbék a tritronát–klorit reakcióban; pH = 4,55; ecetsav/nátrium-acetát puffer; T = 0,5 M nátrium-perkloráttal beállítva; $[S_3O_6^{2-}]_0 = 2,9$ mM, $[ClO_2^-]_0$ /mM = 5,8 (fekete), 7,3 (kék), 8,8 (zöld), 11,7 (narancs), 14,5 (piros), 17,4 (szürke), 20,4 (barna), 23,3 (cián).

Az (1.1) ábrán látható bonyolult görbealakok miatt evidensnek tűnik, hogy érdekes lenne egy egyszerűbb rendszeren megismerkedni a tritronátion redox viselkedésével. Erre jó kiindulópontot adhat a tritronát–jód reakció. Egyrészt, a reakció könnyen követhető UV-vis spektroszkópiával, másrészt a tetratronát–jód reakció kinetikája már jól ismert.^{65,66} Mint ahogy már utaltunk az előbbieken, a tritronát–klorit reakció vizsgálata során a reakció kezdetén egyértelmű klór-dioxid fejlődést tapasztaltunk. Az (1.1) ábrán látható, hogy a klór-dioxid bizonyos körülmények között nem végtermék, így a tritronát–klorit reakció kinetikai vizsgálatánál a tritronát–klór-dioxid reakciót is figyelembe kell venni. A klór-dioxid fejlődését kloritos rendszerekben szinte mindig a hipoklórossav–klorit reakciójához rendeljük, így az is valószínűsíthető, hogy a hipoklórossav is fontos köztiterméke a klorit–tritronát reakciónak. Ezért célszerű a tritronát–klór-dioxid, valamint a tritronát–HOCl[¶] reakció kinetikai modelljére is javaslatot tenni mielőtt a tritronát–klorit reakció részletes tanulmányozásába belekezdénénk.

[¶]A tetratronát–klór-dioxid reakció vizsgálata során HOCl keletkezése feltételezhető.⁵⁷

1. Bevezetés

Az imént felsorolt okok miatt Ph.D. dolgozatom keretében ezen 4 reakció kinetikai vizsgálatát és az elért eredményeket mutatom be.

2. fejezet

A tritionát–jód reakció kinetikai vizsgálata

A klorit–tritionát reakció az (1.1) ábra alapján nagyon összetettnek tűnik, ezért célszerűbb egy ennél egyszerűbb rendszerrel kezdeni a tritionátion kémiai viselkedésének a tanulmányozását. Választásunk a tritionát–jód reakcióra esett, mivel a reakció könnyen követhető UV-vis spektroszkópiával. Azért is tűnik jó választásnak ez a reakció, mert a tetracionát–jód rendszer kinetikáját már részletesen tanulmányozták,^{65,66} így az ezen reakciónál megszerzett ismeretek jó alapot nyújthatnak a tritionát–jód reakció kinetikai vizsgálatakor. A tetracionát–jód reakció pH független és jodidion inhibiált. Kimutatták, hogy a jodidion inhibiáló hatását inkább a reaktánsok gyors előegyensúlyán keresztül fejt ki, nem pedig a trijodidion kisebb reakcióképessége miatt tapasztalható az inhibíció.^{65,66} Noha az teljesen világos, hogy a trijodidion képződése sem hagyható számításán kívül. A reakció indító lépése egy gyors előegyensúly, mely során egy formális I^+ transzfer történik a tetracionátion egyik belső, β vagy β' kénatomjára.^{65,66} A tritionát–jód rendszer vizsgálatának a célja, hogy feltárjuk a hasonlóságokat a tetracionát- és a tritionátion redoxreakciói között.

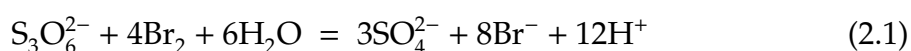
2.1. Kísérleti rész

2.1.1. Felhasznált anyagok

A nátrium-tritionátot nátrium-tioszulfát hidrogén-peroxiddal történő oxidálásával állítottuk elő.⁶⁷ Az így előállított vegyszer tisztasága kisebb volt mint

2. A tritionát-jód reakció kinetikai vizsgálata

97 %, ezért átkristályosítottuk. Hidegen telített oldatot készítettünk a szennyezett nátrium-tritionátból (0–2 °C), és folyamatos kevertetés közben adagoltuk hozzá a jéghideg vízmentes etanolt mindaddig, amíg el nem kezdett kiválni a szilárd anyag. Ezután szűrtük és acetonnal szárítottuk. Addig folytattuk az átkristályosítást, míg a feloldott szilárd anyag tömegének legalább 75 %-át vissza nem nyertük. Ehhez körülbelül a nátrium-tritionát oldat térfogatával azonos térfogatú vízmentes etanolra volt szükség. Ezután egy hétig levegőn szárítottuk a vegyszert. Az átkristályosítás után a következő eljárás alapján határoztuk meg a preparátum tisztaságát. Ismert mennyiségű szilárd anyagot feloldottunk desztillált vízben, és feleslegben* brómos vizet adtunk az oldathoz. A reakció elegyet pár percig állni hagytuk, hogy az összes tritionátion szulfátionná oxidálódjon az alábbi reakcióegyenlet alapján.



Ezután a feleslegben adott brómot forralással eltávolítottuk. Az oxidáció során felszabadult H^+ mennyiségét sav-bázis titrálással határoztuk meg. Az átkristályosított nátrium-tritionát tisztaságát jobbnak találtuk, mint 99,5%, így ezt használtuk a további kinetikai vizsgálatoknál.

Az összes többi vegyszer — jód, kálium-jodid, nátrium-acetát, és nátrium-perklorát — a kereskedelemben beszerezhető legnagyobb tisztaságú volt, felhasználásuk további tisztítás nélkül történt. A törzsoldatokat mindennap frissen készítettük kétszer ioncserélt és kétszer desztillált vízből. Az oldatok pH-ját 4,25 és 5,25 közötti értékre állítottuk be ecetsav/nátrium-acetát pufferrel. Az ionerősséget 0,5 M-es értéken tartottuk nátrium-acetáttal — melynek koncentrációja 0,1 M volt minden mérés esetén — valamint szükséges mennyiségű nátrium-perkloráttal. Az ecetsav pK_a -ja ezen az ionerősségen 4,55.⁶⁸ Mind a sztöchiometriai, mind pedig a kinetikai mérések alatt állandó $25,0 \pm 0,1$ °C hőmérsékletet biztosítottunk.

2.1.2. Mérési módszerek, műszerek

A reakciót egy Zeiss S10-es diódasoros spektrofotométerrel követtük a 400–700 nm-es hullámhossz tartományban. A mérések során nem használtuk a deuteriumlámpát. A reakciót egy 1 cm-es fényúthosszú teflundugós kvarcküvetében követtük folyamatos kevertetés mellett. A küvetába elsőnek a puffert, a nátrium-perklorátot, a kálium-jodidot (ha szükséges volt) és a jód oldatot mértük be. Ezután

*100%-os tisztaságúnak feltételeztük az előállított vegyszert.

2. A tritionát-jód reakció kinetikai vizsgálata

indítottuk az abszorbancia mérését, így pontosan meg tudtuk határozni a kiindulási jód koncentrációt. Ezután a reakciót a szükséges mennyiségű nátrium-tritionát oldat hozzáadásával indítottuk el.

A Raman spektrumokat egy NXR FT-Raman készülékkel vettük fel.

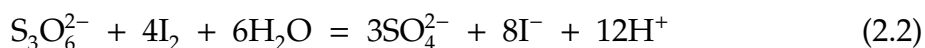
2.1.3. A mérési adatok kezelése

Az MRA⁶⁹ vizsgálatok azt mutatták, hogy a látható tartományban csak a trijodidion és a jód molekula rendelkezik elnyeléssel. Ezért a kinetikai görbék egyidejű értékelése a $I_2-I_3^-$ rendszer izobesztikus pontján történt 468 nm-en a ZiTa program-csomaggal.⁷⁰ A moláris abszorbanciája ennek a két részecskének ezen a hullámhosszon $750\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Az összes kinetika mérés több mint 400 abszorbancia-idő adatpárt tartalmazott, ezért csökkentettük az adatpárok számát (40–50), hogy elkerüljük a feleslegesen időigényes számításokat. A mért adatpárok számának a redukciója az egyenlő ívhosszak elve alapján történt úgy, hogy lényegi információt ne veszítsenek a kinetikai görbék.⁷¹ A sebességi együtthatókat a kísérleti görbék együttes illesztésével határoztuk meg. Az illesztés során 63 kinetikai görbe 2700 abszorbancia-idő adatpárját használtuk fel. Az általunk használt Zeiss S10 készülék mérési hibája a látható hullámhossz tartományban körülbelül 0,004 abszorbancia egység (a.u.). Így az illesztés végeredményét akkor találtuk elfogadhatónak, ha az együttes görbeillesztés hibája megközelítette a készülék mérési hibáját.

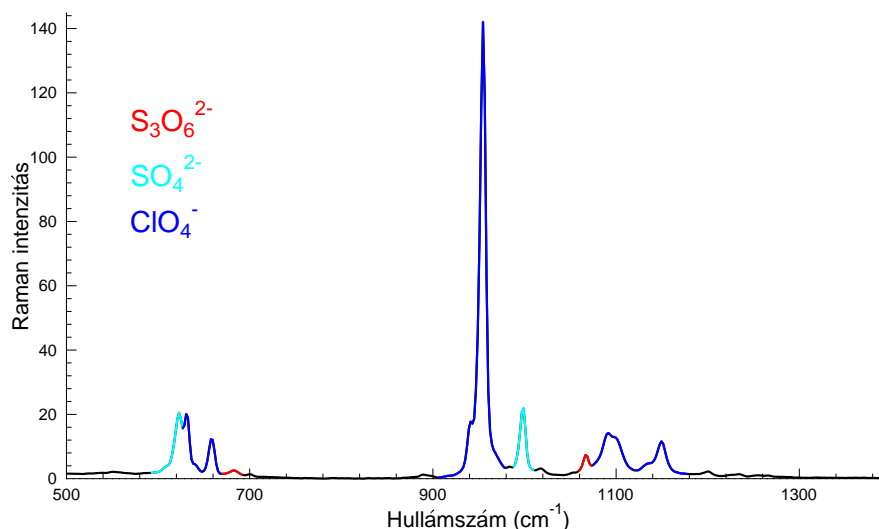
2.2. Eredmények

2.2.1. Sztöchiometriai vizsgálatok

A reakció sztöchiometriáját standard jodometriás titrálással, valamint Raman spektroszkópiai mérésekkel határoztuk meg. A Raman spektroszkópiai mérésekkel kimutattuk, hogy a szulfácion mellett nem keletkezik más kéntartalmú részecske (2.1. ábra) a reakció során. Miután a reakció befejeződött, a jódfelesleg visszatitrálásával megállapítottuk, hogy a reakció az alábbi sztöchiometriai egyenlet alapján megy végbe:



Ezt az eredményt megerősítik a jódfeleslegben mért kinetikai görbék is. A bemért tritionát mennyisége, valamint a 468 nm-en mért abszorbancia csökkenés alapján



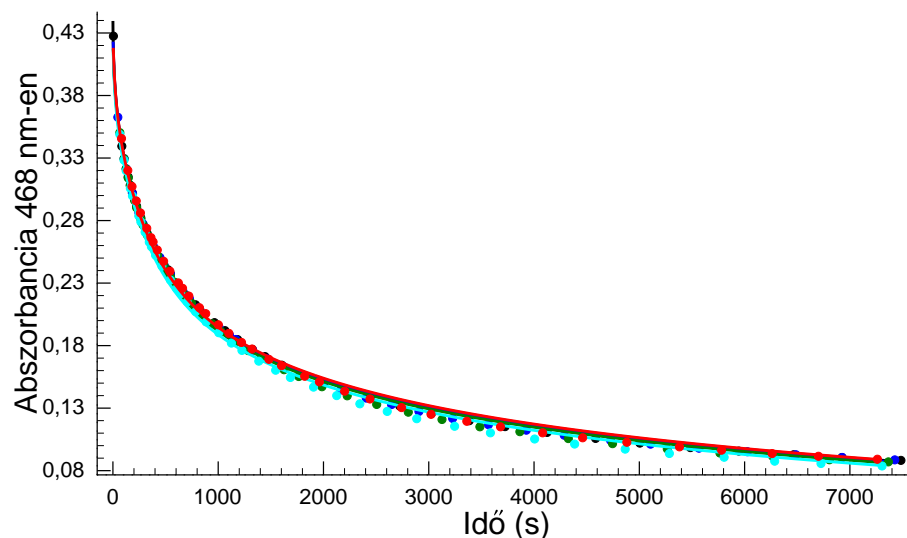
2.1. ábra. Vákuum bepárolt reakcióelegy Raman spektruma nátrium-tritionát feleslegben. Reakciókörülmények: $[S_3O_6^{2-}]_0 = 0,001\text{ M}$, $[I_2] = 0,001\text{ M}$. A reakcióelegyet megsavanyítottuk perklórsavval ($[HClO_4]_0 = 0,002\text{ M}$), hogy viasszorítsuk a jód hidrolízisét.

számolt jód koncentráció változás aránya $4,0 \pm 0,1$ -nek adódott. Mivel a Raman mérések során a szulfácionon kívül nem találtunk más kéntartalmú részecskét, ezért megállapítható, hogy a mérési körülményeink között a (2.2) egyenlet érvényes tritionácion feleslegben is.

2.2.2. A kísérleti görbék jellegzetességei

A kinetikai görbék jellegzetességei és a legfontosabb jellemzői az előzetes egyedi görbeillesztés alapján a következőkben foglalhatók össze:

1. A kinetikai görbék alapján megállapítható, hogy az általunk vizsgált tartományban a reakció pH független ((2.2.) ábra). Ez a tulajdonság általánosnak tűnik a politionát-jód reakciónál, pH független viselkedés figyelhető meg ugyanis a tetracionát-jód rendszerben is.^{65,66}
2. A (2.3), (2.4) ábrákon a jodidion hatását láthatjuk. Könnyen felismerhető, hogy a növekvő koncentrációban hozzáadott jodidion mennyisége szignifikánsan csökkenti a jód fogyásának sebességét. Az előzetes számításaink során a (2.2)



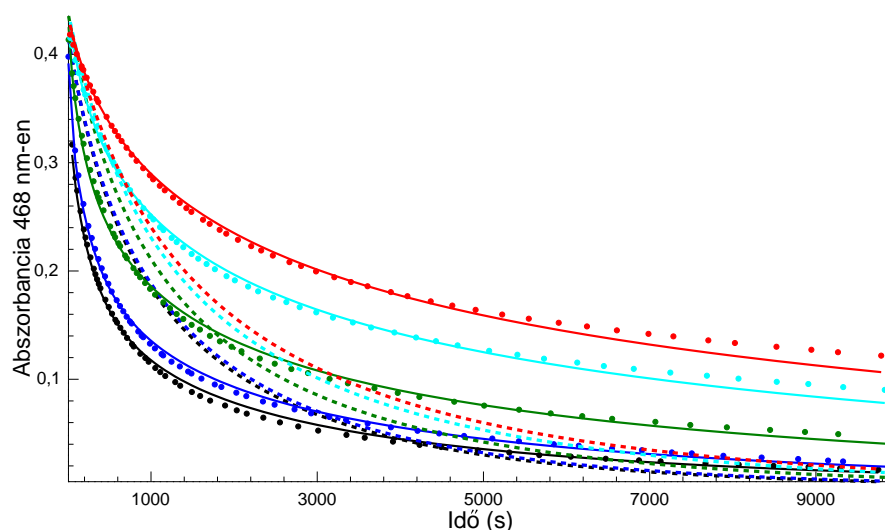
2.2. ábra. Mért (szimbólum) és illesztett (vonal) abszorbania-Idő görbék; $[S_3O_6^{2-}]_0 = 0,155$ mM, $[I_2]_0 = 0,589$ mM, pH: 4,25 (fekete); 4,55 (kék); 4,85 (zöld); 5,15 (türkiz); 5,25 (piros).

egyenletet egy másodrendű folyamatnak feltételeztük, ahol a két reaktáns részrendűsége egy. Továbbá figyelembe vettük egy gyors előegyensúlyal a trijodidion képződését is. Ilyen feltételek mellett nem tudtuk a megfigyelt jodidion inhibíciót a trijodidion képződésével és kisebb reakcióképességével magyarázni ((2.3) ábra szaggatott vonal). A nem kizárólag a trijodidion kisebb reakciókészségéhez köthető jodidion inhibíciót már kísérletileg igazolták a tetratiónát-jód reakcióban is.^{65,66}

3. A reakció sztöchiometriáját ((2.2) egyenlet)) figyelembe véve az alábbi sebességi egyenlettel jól le tudtuk írni a legtöbb kinetikai görbe (43 darab) esetén a jodidion inhibáló hatását az egyedi görbeillesztés során.

$$v_1 = k_{app} \frac{[S_3O_6^{2-}][I_2]}{[I^-]} \quad (2.3)$$

Mind a 63 kinetikai görbe egyedi görbeillesztését elvégeztük. A számítások eredménye alapján $k_{app} = (8,24 \pm 1,50) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, az átlagos eltérés értéke pedig 0,0059 a.u., ami majdnem elfogadható eredmény. A mért és illesztett görbék összehasonlítása során azonban kiderült, hogy szisztematikus eltérés figyelhető meg a görbék között, különösen nagy tritrationion felesleg és nagy jód



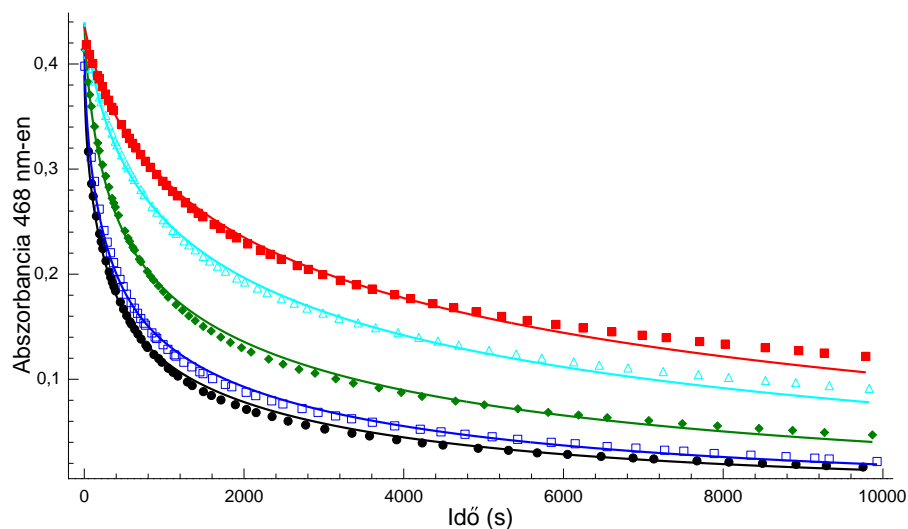
2.3. ábra. Mért (szimbólum), az előzetes számításaink során kapott eredmény (szaggatott vonal) és a javasolt kinetikai modellel illesztett (folytonos vonal) abszorbancia-Idő görbék; pH = 4,55, $[S_3O_6^{2-}]_0 = 0,278$ mM és $[I_2]_0 = 0,58$ mM, hozzáadott jodidion koncentráció: $[I^-]_0/\text{mM} = 0,0$ (fekete); 0,1 (kék); 0,3 (zöld); 0,7 (türkiz); 1,0 (piros).

koncentrációk esetén, valamint mikor mindkét reaktáns koncentrációja nagy. Ezek alapján belátható, hogy a (2.3) egyenlettel nem tudjuk kellő pontossággal leírni a kinetikai görbék közel egyharmadát, viszont ez az egyenlet jó kiindulási alapot nyújthat a végső kinetikai modell megalkotásához.

4. A fennmaradó 20 kinetikai görbét (nagy kezdeti jód koncentrációk) az alábbi egyszerű sebességi egyenlettel tudtuk jellemezni az egyedi görbeillesztés során:

$$v_1 = \frac{[S_3O_6^{2-}][I_2]^2}{k_a + k_b[I^-]}, \quad (2.4)$$

ahol $k_a = (1,51 \pm 0,60) \times 10^{-4} \text{ M}^2 \text{ s}$ és $k_b = (4,82 \pm 1,74) \times 10^{-2} \text{ M s}$. Hangsúlyozni szeretném, hogy nem találtunk olyan sebességi egyenletet az egyedi görbeillesztés során, mellyel le tudtuk írni a maradék 20 kinetikai görbét úgy, hogy a jód koncentrációja az első hatványon szerepel benne. Ebből arra következtethetünk, hogy a jód koncentrációjától való négyzetes függés elengedhetetlen feltétel a kinetikai görbék pontos leírására nagy kezdeti jód koncentrációk esetén.



2.4. ábra. Mért (szimbólum) és illesztett (vonal) abszorbania-Idő görbék; pH = 4,55, $[S_3O_6^{2-}]_0 = 0,278$ mM és $[I_2]_0 = 0,58$ mM, hozzáadott jodidion koncentráció: $[I^-]_0/\text{mM} = 0,0$ (●); 0,1 (□); 0,3 (◆); 0,7 (△); 1,0 (■).

2.2.3. Javasolt kinetikai modell

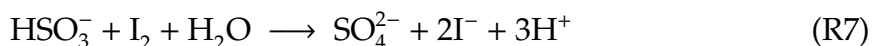
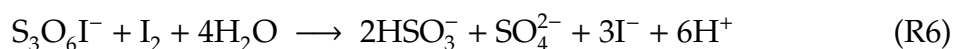
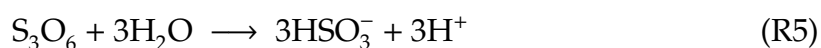
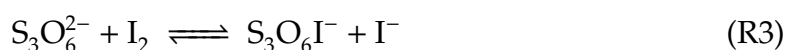
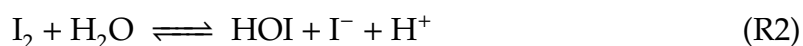
Az előző fejezetben láthattuk, hogy az egyedi görbeillesztés nem vezetett elfogadható eredményre. Ezért a továbbiakban együttes görbeillesztéssel próbáltuk meghatározni a reakció kinetikai modelljét. Első lépésben felírtuk a lehetséges köztitermékeket, melyek a következők: $S_2O_3OH^-$, $S_2O_3I^-$, $S_3O_6I^-$, HSO_3^- és HOI . Ezt követően megadtunk ezen részecskék és a reaktánsok felhasználásával egy sztöchiometria- és egy rendűség mátrixot, amely tartalmazta az összes lehetséges mono- és bimolekuláris lépést. Ezek után paramétereztük a sebességi együtthatókat. Ha találtunk irodalmi adatot az adott lépés sebességi együtthatójának értékére, akkor azt nem illesztettük a számítások során. A Zita programcsomaggal⁷⁰ végeztük az illesztést a kezdetben 32 lépéses modellen. Ha az illesztési eljárás során valamely sebességi együtthatóra érzéketlenné vált az átlagos eltérés, azt a lépést kihagytuk a kinetikai modellből. A hosszú, de eredményes szisztematikus illesztési eljárás után a következő 7 lépéses kinetikai modellt javasoljuk, mint a reakció lehetséges mechanizmusát a kísérleti körülményeink között.



2. A tritionát-jód reakció kinetikai vizsgálata

2.1. táblázat. Illesztett és rögzített sebességi együtthatók a javasolt kinetikai modellben. Ahol nem jelöljük a hibát, ott az adott együtthatót nem illesztettük.

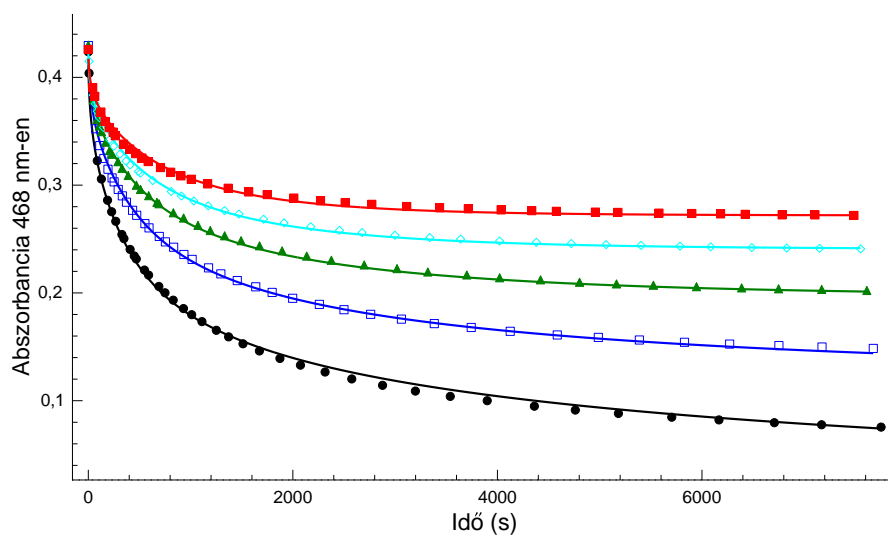
Lépés	Sebességi egyenlet	Paraméter értéke
(R1)	$k_{R1}[I_2][I^-]$	$5,7 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
(-R1)	$k_{-R1}[I_3^-]$	$8,5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$
(R2)	$k_{R2}[I_2]$	$5,52 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
	$k'_{R2}[HOI][H^+][I^-]$	$1,023 \times 10^{11} \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$
(-R2)	$k_{-R2}[I_2]/[H^+]$	$1,98 \times 10^{-3} \text{ Ms}^{-1}$
	$k'_{-R2}[HOI][I^-]$	$3,67 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
(R3)	$k_{R3}[S_3O_6^{2-}][I_2]$	$10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
(-R3)	$k_{-R3}[S_3O_6I^-][I^-]$	$10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
(R4)	$k_{R4}[S_3O_6I^-]$	$24,7 \pm 2,4 \text{ s}^{-1}$
(-R4)	$k_{-R4}[S_3O_6][I^-]$	$4,28 \pm 0,51 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
(R5)	$k_{R5}[S_3O_6]$	$(1,37 \pm 0,09) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
(R6)	$k_{R6}[S_3O_6I^-][I_2]$	$(6,95 \pm 1,01) \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
(R7)	$k_{R7}[HSO_3^-][I_2]$	$3,1 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$



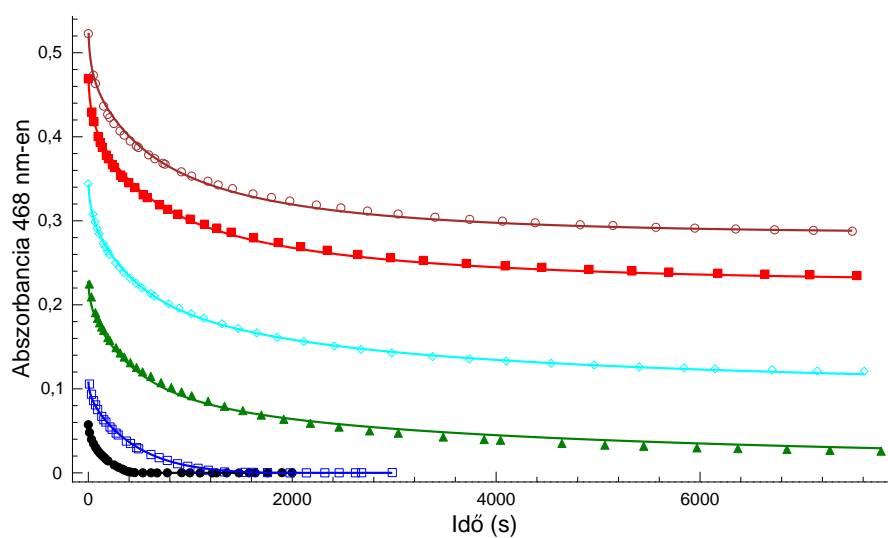
Az együttes görbeillesztés során meghatározott kinetikai paramétereket a (2.1) táblázat tartalmazza. Az illesztés végén az átlagos eltérés 0,0042 a.u.-nek adódott. Az illesztés végső eredményét, annak pontosságát a (2.2)–(2.7) ábrákon mutatjuk be.

Az E1 reakció egy gyors protonálódási és deprotonálódási folyamat. Ez a savi disszociációs egyensúly szükséges a részletes számításokhoz, hogy az esetleges kicsiny pH változást követni lehessen. E1 nem szerves része a kinetikai modellnek, az

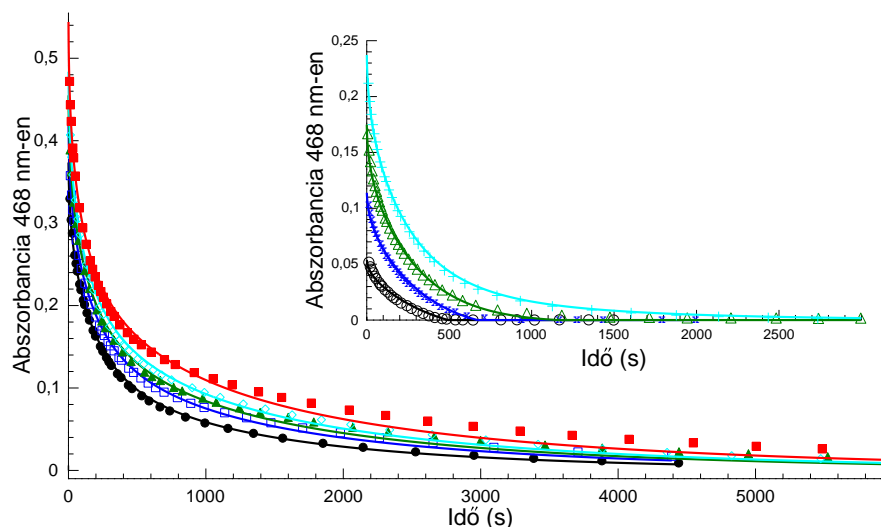
2. A tritionát-jód reakció kinetikai vizsgálata



2.5. ábra. Mért (szimbólum) és illesztett (vonal) abszorbancia-Idő görbék; pH = 4,55 és $[I_2]_0 = 0,57$ mM hozzáadott jodidion nélkül, $[S_3O_6^{2-}]_0/\text{mM} = 0,155$ (●), 0,10333 (□), 0,0775 (▲), 0,062 (◇), 0,05166 (■).



2.6. ábra. Mért (szimbólum) és illesztett (vonal) abszorbancia-Idő görbék; $[S_3O_6^{2-}]_0 = 0,085$ mM, pH = 4,55 és hozzáadott jodidion nélkül. $[I_2]_0/\text{mM} = 0,0666$ (●), 0,148 (□), 0,308 (▲), 0,473 (◇), 0,643 (■), 0,72 (○).



2.7. ábra. Mért (szimbólum) és illesztett (vonal) abszorbancia-Idő görbék; $[S_3O_6^{2-}]_0/[I_2]_0 \approx 1,0$ arány hozzáadott jodidion nélkül, pH = 4,55. $[I_2]_0/\text{mM} = 0,0737$ (\circ), 0,157 (\times), 0,238 (Δ), 0,328 ($+$), 0,518 (\bullet), 0,588 (\square), 0,635 (\blacktriangle), 0,68 (\diamond), 0,756 (\blacksquare).

oda- és visszairányú lépések sebességi együtthatóit értékét úgy vettük figyelembe, hogy hányadosuk kiadja az ecetsav savi disszociációs állandóját.⁶⁸

Az R1 lépés a jól ismert gyors egyensúly, melyben a trijodidion képződik.^{72,73} Az oda és a visszairányú folyamat sebességi együtthatójának értékét rögzítettük az illesztés során: $k_{R1} = 5,7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ és $k_{-R1} = 8,5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. A k_{R1} és k_{-R1} alapján a $\log \beta_{I_3^-} = 2,83$, ahol a $\beta_{I_3^-}$ a trijodidion képződési állandója.⁶⁸

Az R2 lépés a jód hidrolízise vizes oldatban. Az oda és a visszairányú folyamat sebességi együtthatóit már korábban meghatározták, beleértve a hidroxid-vezérelt hidrolízist is. Ezeket a paramétereket rögzítettük az illesztés során.⁷⁴⁻⁷⁶

Az R3 lépés a reakció indítólépése. Egy gyors előegyensúly a reaktánsok között, ahol $S_3O_6I^-$ keletkezik egy formális jodóniumion transzferen keresztül a tritionát-ion β kénatomjára. Ez az egyensúly teljesen analóg a tetratónát-jód reakcióban megfigyelttel.^{65,66} A számításaink azt mutatták, hogy az egyensúly balra tolódik el. A kísérleti körülményeink között az egyensúlyi állandónak csak a felső határát tudtuk meghatározni. Ha a K_{R3} -at bármilyen 0,01-től kisebb értéken rögzítjük, akkor mindig ugyanazt az átlagos eltérést kapjuk. Ahhoz, hogy az $S_3O_6I^-$ -nek a koncentrációja kellően kicsiny legyen a számítások során, az egyensúlyi állandót $K_{R3} = 1 \times 10^{-4}$ -re, a sebességi együtthatókat pedig $10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (k_{R3}) és $10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

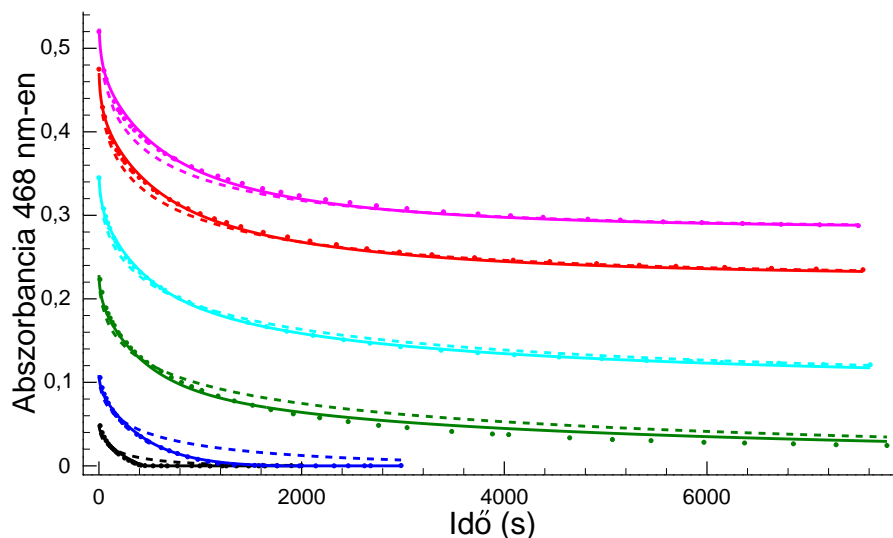
2. A tritionát-jód reakció kinetikai vizsgálata

(k_{-R3}) értékre állítottuk be.

Az R4 lépésben az $S_3O_6I^-$ részt vesz egy másik egyensúlyi folyamatban, amelyben bomlik egy jodidionra, valamint egy másik közttermékre, az S_3O_6 -ra. Az oda (k_{R4}) és a visszairányú (k_{-R4}) reakció sebességi együtthatója könnyen számítható, ha a K_{R3} -at 1×10^{-4} értéken rögzítjük. Ebben az esetben a sebességi együtthatók értéke mind az oda, mind a vissza irányú folyamatra meghatározhatók a kísérleti körülményeink között. Az odairányú (k_{R4}) folyamat sebességi együtthatójának értéke $24,7 \pm 2,4 \text{ s}^{-1}$, a visszairányúé (k_{-R4}) pedig $4,28 \pm 0,51 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, mivel k_{-R3} -at rögzítettük az illesztés során. Még egyszer hangsúlyozni szeretném, hogy a k_{R4} értéke teljes korrelációban van k_{-R3} -val és k_{R6} -val, ezért csak a k_{R4}/k_{-R3} és a k_{R6}/k_{-R3} aránya lenne meghatározható, de mivel k_{-R3} értékét rögzítettük az illesztés során, így ezen lépések sebességi együtthatóinak az értéke számítható. A kísérleti adatinkból egyértelműen látszik, hogy az $S_3O_6I^-$ egy rövid életű közttermék és annak konverziója irányítja a reakció kinetikáját.

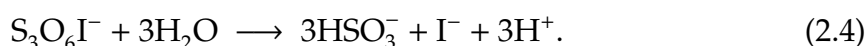
Az R5 lépés az S_3O_6 hidrolízise. Ezen az úton játszódik le a reakció kicsi jód és jodidion koncentrációk esetén, azaz ha nagy tritionation felesleget alkalmazunk. Az S_3O_6 felezési ideje körülbelül 8 perc a k_{R5} alapján, melynek értéke a számításaink szerint $(1,37 \pm 0,09) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Ez azt jelenti, hogy bizonyos mértékig felhalmozódhat a reakció kezdeti szakaszán. Sajnos kísérleti bizonyítékot a részecske felhalmozódására nem sikerült szereznünk. Várhatóan az UV-tartományban van elnyelése ennek a köztterméknek, de ott a jelenlévő jódnak és trijodidionnak a rendkívül intenzív elnyelése — (M.1 ábra a 81. oldalon)— mindent elfed. Mivel nem tudtuk független kísérletekkel igazolni ezen részecske felhalmozódását, megpróbáltuk ezt a lépést számos más lépéssel helyettesíteni. Ha elhagyjuk ezt a lépést, akkor az átlagos eltérés megnő (0,029 a.u.), valamint szisztematikus eltérés jelenik meg a mért és számított görbék között különösen nagy kezdeti tritionation koncentrációknál. Ha az R5 lépést egy gyors folyamatnak feltételezzük ($k_{R5} > 10^2 \text{ s}^{-1}$), akkor az átlagos eltérés csak 0,0081 a.u., de a szisztematikus eltérés a mért és a számított görbék között továbbra is megfigyelhető (2.8-es ábra). Ezen tények birtokában úgy döntöttünk, hogy R5, a meghatározott sebességi együtthatóval, egy szükséges lépés a kinetikai görbék helyes leírásához.

Az R6-os lépésben az $S_3O_6I^-$ reagál jóddal. Mint már említettük, ennek a lépésnek a sebességi együtthatója teljes korrelációban van k_{-R3} -val, így ennek abszolút értéke nem határozható meg a kísérleti körülményeink között. Mivel a k_{-R3} értékét



2.8. ábra. Mért (szimbólum) és illesztett (vonallal) abszorbancia-Idő görbék. A folytonos vonal jelenti a javasolt kinetikai modellel számolt kinetikai görbét, míg a szaggatott vonal jelenti azt az eredményt, mikor az illesztési eljárás alatt k_{R5} értéke nagyobb mint 100 s^{-1} . Reakciókörülmények: $[\text{S}_3\text{O}_6^{2-}]_0 = 0,85 \text{ mM}$; $[\text{I}_2]_0/\text{mM} = 0,0666$ (fekete); 0,148 (kék); 0,308 (zöld); 0,473 (türkiz); 0,643 (piros); 0,72 (rózsaszín); $\text{pH} = 4,55$;

rögzítettük $10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ -nek, így a számításaink során a $k_{R6} = (6,95 \pm 1,01) \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ -nak adódott. Ez a reakcióút határozza meg a reakció kinetikáját nagy kezdeti jód koncentráció esetén. Próbáltuk R6-ot helyettesíteni az alábbi reakcióegyenlettel:



Ez a változás azt eredményezi, hogy az átlagos eltérés egy kis mértékben megnő, 0,0042 a.u.-ról 0,0054 a.u.-re, valamint nagy kezdeti jód koncentrációknál egy szisztematikus eltérés jelent meg a mért és a számított görbék között. Így arra a következtetésre jutottunk, hogy az R6-os lépés nem helyettesíthető az (2.4)-es egyenlettel.

Az R7 lépés a jól ismert gyors reakció a hidrogén-szulfition és a jód között. Ezt a reakciót Yiin és Margerum tanulmányozta függetlenül,⁷⁷ a reakció sebességi együtthatóját is meghatározták, ezért k_{R8} értékét ($3,1 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) rögzítettük a számítások során.

A javasolt kinetikai modell alapján két reakcióúton keresztül juthatunk el a reaktánsokból a végtermékekig. Ha ezen két reakcióút részlépéseit összeadjuk mindkét esetben a (2.2) egyenletet kapjuk.

2.2.4. Formál kinetika

Az együttes görbeillesztés eredménye alapján az $S_3O_6I^-$ és a HSO_3^- rövid élet-tartamú közttermék bármilyen oldatösszetétel mellett. Az S_3O_6 részecske azonban csak nagy kiindulási jód koncentrációnál, vagy kicsi kiindulási tritionátió és jód koncentráció esetén tekinthető olyan köztterméknek, amelyre a Bodenstein elv alkalmazható. Ilyen kísérleti körülmények között a következő sebességi egyenlet írható fel, ha eltekintünk az (R1) és az (R2) folyamatoktól, mivel azok gyorsan beálló, eltolt egyensúlyok:

$$-\frac{1}{4} \frac{d[I_2]}{dt} = k_{R3} \frac{1 + \frac{k_{R6}}{k_{R5}K_{R4}}[I_2][I^-] + \frac{k_{R6}}{k_{R4}}[I_2]}{1 + \frac{k_{R6}}{k_{R5}K_{R4}}[I_2][I^-] + \frac{k_{R6}}{k_{R4}}[I_2] + \frac{k_{-R3}}{k_{R4}}[I^-] + \frac{k_{-R3}}{k_{R5}K_{R4}}[I^-]^2} [S_3O_6^{2-}][I_2], \quad (2.5)$$

ahol K_{R4} az R4 lépés egyensúlyi állandója. A jobb oldalon a számláló második és a harmadik része a (2.5) egyenletben elhagyható, mivel az alábbi kísérleti körülmények teljesülnek a legtöbb kinetikai mérésben: $[I_2] \ll \frac{k_{R4}}{k_{R6}} = 0,00355 \text{ M}$ és $[I_2][I^-] \ll \frac{k_{R5}K_{R4}}{k_{R6}} = 1,14 \times 10^{-6} \text{ M}^2$. Továbbá a kísérleti körülményeink között $[I^-] \gg \frac{k_{R4}}{k_{-R3}} = 2,47 \times 10^{-6} \text{ M}$ reláció teljesül részben az R2 lépésben bekövetkező jód hidrolízis miatt. Ez lehetővé teszi számunkra, hogy egyszerűsítsük a (2.5) egyenletet:

$$-\frac{d[S_3O_6^{2-}]}{dt} = -\frac{1}{4} \frac{d[I_2]}{dt} = k_{R3} \frac{1}{\frac{k_{-R3}}{k_{R4}}[I^-] + \frac{k_{-R3}}{k_{R5}K_{R4}}[I^-]^2} [S_3O_6^{2-}][I_2], \quad (2.6)$$

mivel a (2.5) egyenlet nevezőjének első három tagja elhagyható. Miután elvégezzük a nevezőben az összeadást, megtesszük a lehetséges kiemeléseket és bővítjük a törtet K_{R4} reciprokával, az alábbi összefüggést kaphatjuk:

$$-\frac{d[S_3O_6^{2-}]}{dt} = -\frac{1}{4} \frac{d[I_2]}{dt} = K_{R3} \frac{k_{R5}k_{R4}}{k_{R5} + k_{-R4}[I^-]} \frac{[S_3O_6^{2-}][I_2]}{[I^-]}. \quad (2.7)$$

Hasonlítsuk össze a (2.3) egyenletet a (2.7) egyenlettel. Láthatjuk, hogy

$$k_{app} = \frac{K_{R3}k_{R5}k_{R4}}{k_{R5} + k_{-R4}[I^-]}, \quad (2.8)$$

ahol K_{R3} az R3 lépés egyensúlyi állandója. A (2.8) egyenlet alapján belátható, hogy az egyedi görbeillesztés során meghatározott látszólagos sebességi együttható függ az aktuális jodidion koncentrációtól. A látszólagos sebességi együttható ezen tulajdonsága megfigyelhető a tetracionát-jód reakció esetén is.^{65,66} Behelyettesítve a megfelelő sebességi együtthatókat a (2.8) egyenletbe és figyelembe véve, hogy a legtöbb kinetikai mérés során az átlagos jodidion koncentráció $6 \times 10^{-4} \text{ M}$, a számított k_{app} értéke $8,59 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ -nek adódik. Ez teljesen egybeesik a (2.3) egyenletből

2. A tritionát-jód reakció kinetikai vizsgálata

meghatározott értékkel, ami a legtöbb mérésnél jó egyezést mutatott az előzetes vizsgálatoknál szerzett információkkal. Ez a kifejezés azt is megmutatja, hogy az egyensúlyi R3-as lépés sebességi együtthatói ezekből a mérésekből nem határozhatóak meg. Ha a K_{R3} -at viszonylag kis értékre állítjuk be, hogy kellően kicsiny legyen az $S_3O_6I^-$ koncentrációja, akkor a k_{R4} , k_{-R4} és k_{R5} meghatározható. Hogy ellenőrizzük ezt, elvégeztünk egy további együttes illesztést az R6-os lépés nélkül azokon a kinetikai görbéken, ahol a kezdeti jód koncentráció kisebb volt mint 6×10^{-4} M. Ez azt jelenti, hogy 43 kinetikai görbét használtunk a paraméterek meghatározásánál. Ahogy az várható volt, a megmaradt 3 paraméter is képes a kiválasztott kinetikai görbék jó leírására közel azonos átlagos eltéréssel (0,0043 a.u.). Megállapítható tehát, hogy ilyen kísérleti körülmények között k_{R6} értékét nem lehet egyértelműen kiszámítani. A lépés mögött lévő kémia világosnak tűnik, mivel kicsiny jód koncentrációknál a reakció fő útja az R5-ös lépésen keresztül játszódik le. Ez azonban felvet egy fontos kérdést a k_{R6} meghatározására a jelenlegi kísérleti körülmények között. Mint már korábban említettük, nem minden kinetikai görbe értékelhető a (2.3) egyenlettel. Az könnyen belátható, hogy a (2.5) egyenletben a számláló második tagja már nem elhanyagolható, ha a kezdeti jód koncentrációját növeljük ($\frac{k_{R6}}{k_{R5}K_{R4}}[I_2][I^-] \approx 1$). Ez egyértelműen mutatja a k_{app} függését a k_{R6} -tól, amely szilárd alapot biztosít számunkra k_{R6} meghatározására jelen kísérleti körülmények között a fennmaradó 20 kinetikai görbéből, ahol nagyobb a kiindulási jód koncentráció. Így megállapítható, hogy a 63 kinetikai görbe együttesen elegendő kísérleti információt hordoz, hogy meghatározzuk k_{R4} , k_{-R4} , k_{R5} és k_{R6} paramétereket, ha K_{R3} -at rögzítettük az illesztés során.

Végül meg kell jegyezni, hogy a formális sebességi egyenlet nem érvényes a nagy reaktáns koncentrációknál, mert az S_3O_6 köztitermék kismértékben felhalmozódik (kisebb mint 10^{-4} M) a reakció kezdeti szakaszán. Ezért a jód másodrendű függését nem lehet a (2.5) egyenlettel egyszerűsítésével megmagyarázni. Nagy kiindulási jód és jodidion koncentrációk esetén a (2.5) egyenlet számlálójának a második tagja már nem elhanyagolható ($\frac{k_{R6}}{k_{R5}K_{R4}}[I_2][I^-] \approx 1$), így ez az egyenlet magában rejti a jódkoncentrációról való négyzetes függését is.

3. fejezet

A tritionát–HOCl reakció kinetikai vizsgálata

A HOCl*–tritionát rendszer vizsgálata azért indokolt, mert a kloritos rendszerben megfigyelt klór-dioxid fejlődés az irodalomban található információk alapján a hipoklórossav–klorit reakcióhoz köthető.

3.1. Kísérleti rész

3.1.1. Felhasznált anyagok

A HOCl előállítása az alábbiak szerint történt:⁷⁸ kb. 10 g a.l.t. KMnO_4 -hoz cc. sósavat csepegtetve Cl_2 gázt fejlesztettünk, melyet egy cc. kénsavat tartalmazó nedvességmegkötő gázmosón keresztül egy kívülről hűtött, kevertetett, kb. 200 cm^3 kétszer ioncserélt és kétszer desztillált vizet, valamint kb. 3 g sárga a.l.t. higany(II)-oxidot tartalmazó oldatba vezettünk. A kb. 1 óra szintézisidő után kapott HOCl/- HgO/HgCl_2 elegyet desztilláltuk. A törzsoldatot hűtőben tároltuk, a mérésekhez szükséges oldatot ezen oldat hígításával készítettük. A törzsoldatok koncentrációját jodometriás titrálással határoztuk meg. A törzsoldat kloridion tartalmát felhasználás előtt AgNO_3 oldattal ellenőriztük, kloridion jelenléte esetén új törzsoldatot készítettünk.

A nátrium-tritionátot a (2.1.1) fejezetben leírtak szerint preparáltuk. Az összes többi vegyszer — nátrium-klorid, nátrium-dihidrogénfoszfát, dinátrium-hidrogén-

*A továbbiakban ha nem jelzem, akkor a HOCl vagy Cl(I) jelölés vonatkozik mind a hipoklórossavra, mind a hipoklorit-ionra.

3. A tritionát–HOCl reakció kinetikai vizsgálata

3.1. táblázat. A pufferoldatok összetétele különböző pH-kon

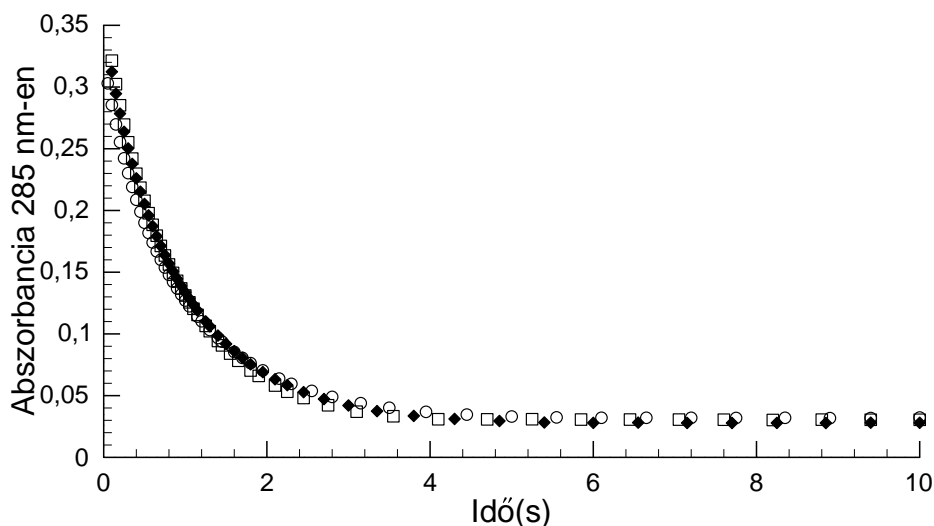
pH	$[\text{H}_2\text{PO}_4^-]_0/\text{M}$	$[\text{HPO}_4^{2-}]_0/\text{M}$	$[\text{PO}_4^{3-}]_0/\text{M}$
6,59	0,125	0,125	0
6,85	0,077	0,141	0
7,07	0,050	0,150	0
7,28	0,032	0,156	0
7,49	0,020	0,160	0
11,9	0	0,040	0,063
12,2	0	0,0251	0,0708

foszfát és trinátrium-foszfát — a kereskedelemben beszerezhető legnagyobb tisztaságú volt, felhasználásuk további tisztítás nélkül történt. A törzsoldatokat minden nap frissen készítettük kétszer ioncserélt és kétszer desztillált vízből. A mérések során $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ és $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ pufferek segítségével változtattuk a pH-t 6,59 és 12,20 között. A dihidrogénfoszfát pK_a -ja 6,59, a hidrogénfoszfáté pedig 11,75.⁶⁸ Adódott a kérdés, hogy a foszfátpuffer alkalmazásakor állandó ionerősséget használjunk, vagy a foszfát teljes koncentrációját (a pufferkomponensek összkoncentrációja állandó) tartsuk állandó értéken a mérések alatt. Az állandó ionerősséget választottuk, mivel a (3.1) ábra egyértelműen mutatja, hogy nincs speciális hatása a pufferkomponensek koncentrációjának a kinetikai görbék lefutására, ha a pH-t és az ionerősséget konstans értéken tartjuk, de változtatjuk a pufferkomponensek koncentrációját. Az (3.1) táblázatban láthatjuk az általunk használt pufferek összetételét 0,5 M-os ionerősség mellett.

3.1.2. Mérési módszerek, műszerek

A reakciót egy Applied Photophysics SX20-as stopped-flow készülékkel követtük, melyhez kapcsolódik egy egyetlen hullámhosszon mérő spektrofotométer. A kinetikai görbék többségét 285 nm-en vettük fel, de számos kontrollkísérletet végeztünk 225 nm-en. Az előbbi hullámhosszon a fő elnyelő részecskék a hipoklórossav és a hipoklorition, melyek moláris abszorbanciái rendre 27,6 és 325 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. A tritionation is rendelkezik elnyeléssel ezen a hullámhosszon (3,78 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), melyet figyelembe vettünk a végső illesztésnél. A stopped-flow készülék esetében 1 cm-es fényúthosszt használtunk. A spektrofotométer holtidejét standard eljárás-

3. A tritionát–HOCl reakció kinetikai vizsgálata



3.1. ábra. Mért abszorbancia idő görbék; $[S_3O_6^{2-}]_0 = 3,4 \text{ mM}$, $T_{Cl(I)} = 4,5 \text{ mM}$ és $pH = 7,07$. Ionerősség: $I = 2,0 \text{ M}$ beállítva szükséges mennyiségű nátrium-perkloráttal. $T_{PO_4^{3-}}/M = [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] = 0,2$ (○), $0,4$ (◊), $0,6$ (□).

sal határoztuk meg,⁷⁹ értékét $1,4 \pm 0,2 \text{ ms}$ -nak találtuk. Mint láthatjuk a (3.1) ábrán, a reakció elég lassú (a tipikus reakció idő 2 s -nál több), ami lehetővé teszi számunkra, hogy figyelmen kívül hagyjuk az együttes görbeillesztés esetén alkalmazandó bonyolult keverési- és kezdeti idő fogalmát. Mint azt korábban már megmutatták,⁸⁰ erre különösen olyan esetekben van szükség, ahol a reakció lejátszódásának ideje összemérhetővé válik a keverési idővel és a görbék nem exponenciális jellegűek. Az összes egyedi kinetikai görbét, melyet stopped-flow készülékkel mértünk, automatikusan megismételtünk legalább ötször, és ezeknek a görbéknek az átlagát használtuk a kiértékelés során. A görbék jól reprodukálhatóak, ez látszódik például egy később részletezett ábrán is ((3.6) ábra).

A nagyobb pH-kon végzett mérések elég lassúak ahhoz, hogy egy hagyományos diódasoros spektrofotométerrel kövessük a reakciót (Zeiss S600). A méréseket egy 1 cm -es fényúthosszú kvarcküvetében hajtottuk végre, melybe mágneses keverőt helyeztünk és teflondugóval zártuk le. A küvetába elsőnek a szükséges mennyiségű puffer- és a HOCl oldatot pipettáztuk, majd a szükséges térfogatú nátrium-tritionát oldattal indítottuk el a reakciót.

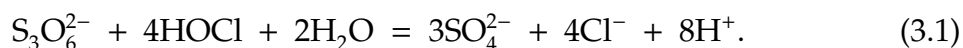
3.1.3. A mérési adatok kezelése

Az összes kinetika mérés több mint 1000 abszorbancia–idő adatpárt tartalmazott, ezért szükséges volt csökkenteni az adatpárok számát (50–60), hogy elkerüljük a feleslegesen időigényes számításokat. A mért adatpárok számának a redukciója az egyenlő ívhosszak elve alapján történt úgy, hogy lényegi információt ne veszítsenek a kinetikai görbék.⁷¹ A sebességi együtthatókat a kísérleti görbék együttes illesztésével határoztuk meg. Az illesztés során 80 kinetikai görbe több mint 4500 abszorbancia–idő adatpárját használtuk fel. Az általunk használt Applied Photophysics SX20-as stopped-flow készülék mérési hibája az általunk használt hullámhosszon 0,007 abszorbancia egység. Így az illesztés végeredményét akkor találtuk elfogadhatónak, ha az együttes görbeillesztés hibája megközelítette a készülék mérési hibáját.

3.2. Eredmények

3.2.1. Sztöchiometria

Kvalitatív és kvantitatív mérésekkel megállapítottuk, hogy HOCl feleslegben a reakció végterméke szulfát- és kloridion. A reakció sztöchiometriáját HOCl feleslegben jodometriás titrálással határoztuk meg. Ezen mérések alapján a reakció sztöchiometriája a következő:



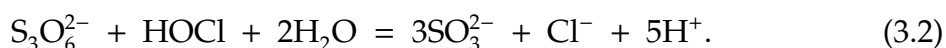
Azonban nátrium-tritionát feleslegben nem a szulfátió az egyetlen kéntartalmú oxianion, amit detektáltunk a reakció végtermékében. Elvégeztünk egy egyszerű kontroll kísérletet. A reakció befejeződése után keményítővel indikált trijodid oldatot adtunk a reakció végtermékéhez. Ez az egyszerű kísérlet azt mutatta, hogy az oldat intenzív kék színe egy pillanat alatt eltűnik az előbb említett oldat hozzáadása után. Ez azt bizonyítja, hogy a kéntartalmú végtermék képes a trijodidionnal ezen kísérleti körülmények között pillanatszerűen reagálni. Az előző fejezet alapján tudjuk, hogy a szín eltűnéséért nem lehet felelős a tritionátió oxidációja jóddal, mivel az erősen jodidion inhibiált. Egy további mérés során megismételtük az előbbi kísérletet azzal a különbséggel, hogy a reakció végtermékéhez a trijodid oldat hozzáadása előtt formaldehidet adtunk. Azt tapasztaltuk, hogy az állandó kék szín

3. A tritionát–HOCl reakció kinetikai vizsgálata

megjelenéséig jóval kisebb térfogatú trijodid oldathoz van szükség, ha formaldehidet is tartalmaz a reakcióelegy. Ezek a tények azt sugallják, hogy nátrium-tritionát feleslegben a szulfition a másik végtermék a kloridion mellett a következő okok miatt:

1. a szulfít–trijodid reakció nagyon gyors, lényegében diffúziókontrollált,⁷⁷
2. a kén oxidációs száma a tritionácionban +10/3, és azok között a kéntartalmú oxianionok közül, ahol a kén oxidációs száma nagyobb mint +10/3, csak az S(IV) ismert, ami gyorsan reagál a trijodiddal,
3. végül az is jól ismert, hogy a szulfition formaldehiddel maszkírozható.⁸¹

Ezen kísérletek szerint tritionácion feleslegben az alábbi sztöchiometria szerint játszódik le a reakció:



A kísérleti körülményeink között a tényleges sztöchiometria a (3.1)-nek és (3.2)-nek a megfelelő lineáris kombinációjaként állítható elő.

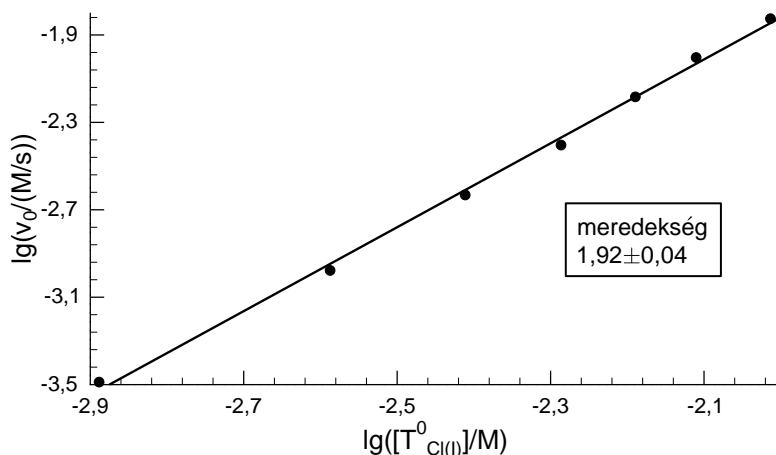
3.2.2. Kezdeti sebességek tanulmányozása

A kinetikai görbék többségét 285 nm-en mértük, ahol a fő elnyelő részecske a hipoklorit ion és a hipoklórossav. A kísérletek során a HOCl mind protonált, mind deprotonált formában jelen van, így a mért abszorbancia az alábbiak szerint fejezhető ki a $T_{\text{Cl(I)}}$ függvényében:

$$A = \frac{\varepsilon_{\text{HOCl}} \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HOCl}}} + \varepsilon_{\text{OCl}^-}}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HOCl}}}} T_{\text{Cl(I)}} = \varepsilon_{\text{app}} T_{\text{Cl(I)}}, \quad (3.3)$$

ahol K_{HOCl} a hipoklórossav disszociációs állandója, és a ε_{app} könnyen számítható a hipoklórossav és a hipoklorit ion moláris abszorbanciájának, valamint az aktuális pH-nak ismeretében. Ez az egyenlet azt feltételezi, hogy a tritionácion koncentrációjának csökkenése nem járul hozzá az abszorbancia változásához. Ezt a közelítést érvényesnek lehet tekinteni a kísérleti körülményeink között, mivel a tritionácion koncentrációja mindig kevesebbet változik, mint 0,0025 M. Ez pedig azt jelenti, hogy a tritionácion fogyásából bekövetkező abszorbanciaváltozás maximum 0,00945 a.u. a teljes reakció alatt. Ebből következik, hogy a reakció kezdeti szakaszán jelentkező

3. A tritionát-HOCl reakció kinetikai vizsgálata



3.2. ábra. A HOCl részrendűségének a meghatározása. Reakciókörülmények: $[S_3O_6^{2-}]_0 = 6,1 \text{ mM}$; $\text{pH} = 6,85$.

abszorbanciaváltozásért a Cl(I) koncentrációjának csökkenése a felelős. Ahhoz, hogy a reaktánsok részrendűségét meghatározzuk, definiáltuk a kezdeti sebességet mint:

$$v_0 = -\frac{dT_{\text{Cl(I)}}}{dt} = -\frac{1}{\varepsilon_{\text{app}}} \frac{dA}{dt} \quad (3.4)$$

$t = 0 \text{ s}$ -nál. Az aktuális dA/dt értékeket numerikusan határoztuk meg minden egyes kinetikai görbénél. Minden pH -n külön-külön kiszámoltuk az ε_{app} értékét az alábbi összefüggés szerint:

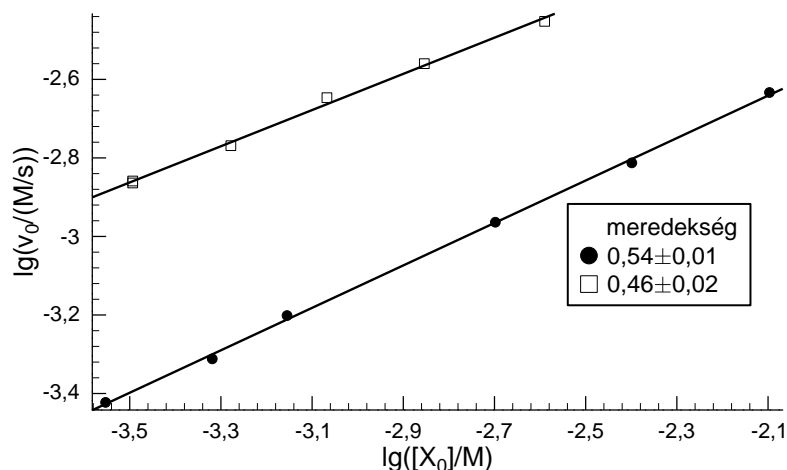
$$\varepsilon_{\text{app}} = \frac{\varepsilon_{\text{HOCl}} \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HOCl}}} + \varepsilon_{\text{OCl}^-}}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HOCl}}}}. \quad (3.5)$$

A (3.2) ábrán láthatjuk a $\lg v_0 - \lg T^0_{\text{Cl(I)}}$ adatsort, mely alapján megállapítható, hogy a Cl(I) részrendűsége a reakcióban semleges pH környékén közel 2. A (3.3) ábrán láthatjuk, hogy a tritionát- és a hidrogénion részrendűségének a meghatározását, mely alapján megállapíthatjuk, hogy mind a két részecske részrendűsége szignifikánsan kisebb mint 1, ami egyértelműen összetett kinetikára utal.

3.2.3. Javasolt kinetikai modell

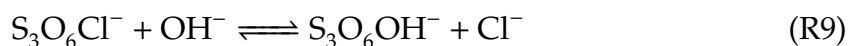
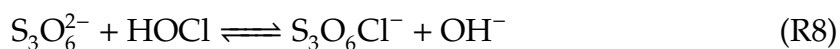
Kísérleteink és megfigyeléseink szerint a következő részecskéknek kell szerepelniük a javasolt kinetikai modellben: a reaktánsok (tritionátion, hipoklórossav,

3. A tritionát-HOCl reakció kinetikai vizsgálata

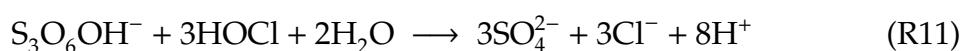
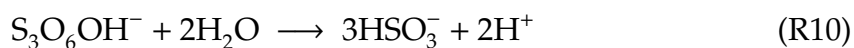


3.3. ábra. A hidrogén- és tritionátion részrendűségének a meghatározása; reakciókörülmények: $T_{\text{Cl(I)}}^0 = 2,0 \text{ mM}$ és $\text{pH} = 7,07$ ((●) és a megfelelő illesztett egyenes) és $[\text{S}_3\text{O}_6^{2-}]_0 = 8,0 \text{ mM}$ és $T_{\text{Cl(I)}}^0 = 2,0 \text{ mM}$ ((□) és a megfelelő illesztett egyenes). $[\text{X}]_0$ jelenti a megfelelő kiindulási koncentrációját a tritionát- és a hidrogénionnak. A második esetben az x-tengelyt eltoltuk +4,0 egységgel a jobb szemléltethetőség kedvéért.

hipoklorition), a termékek (szulfát- és kloridion), valamint a közttermékek, szulfition, $\text{S}_3\text{O}_6\text{OH}^-$ és $\text{S}_3\text{O}_6\text{Cl}^-$. Hasonló közttermékek már előfordultak a tetrationsát-hipoklórossav⁸² és a tritionát-jód reakcióban. Ezt követően megadtunk ezen részecskék és a reaktánsok felhasználásával egy sztöchiometria és egy rendűség mátrixot, amely tartalmazta az összes lehetséges mono- és bimolekuláris lépést, valamint figyelembe vettük az összes lépés H^+ és OH^- katalizált változatát. Ezután kezdődhet az illesztési eljárás a Zita⁷⁰ programcsomaggal. A reakciók, amelyek nem szükségesek a kinetikai görbék pontos leírására lépésről lépésre kiestek az illesztési procedúra során. Ezen a hosszadalmas, de eredményes eljárás után a következő kinetikai modellt javasoljuk:



3. A tritionát–HOCl reakció kinetikai vizsgálata



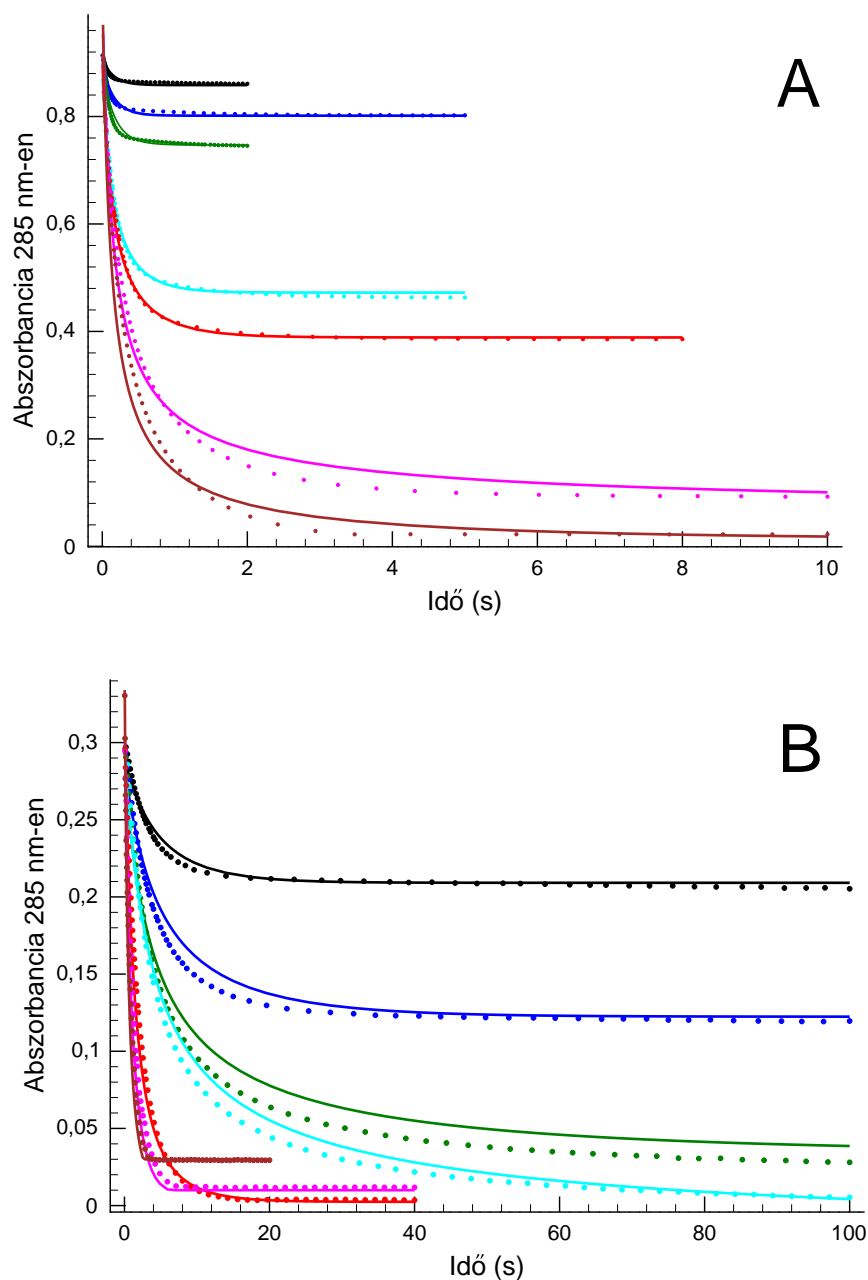
Az együttes görbeillesztés során meghatározott kinetikai paramétereket a (3.2) táblázat tartalmazza. Az illesztés végén az átlagos eltérés 0,0088 a.u.-nek adódott. Az illesztés végső eredményét, annak pontosságát a (3.4)–(3.6) ábrákon mutatjuk be.

3.2. táblázat. Illesztett és rögzített sebességi együtthatók a javasolt kinetikai modellben. Ahol nem jelöljük a hibát, ott az adott együtthatót nem illesztettük.

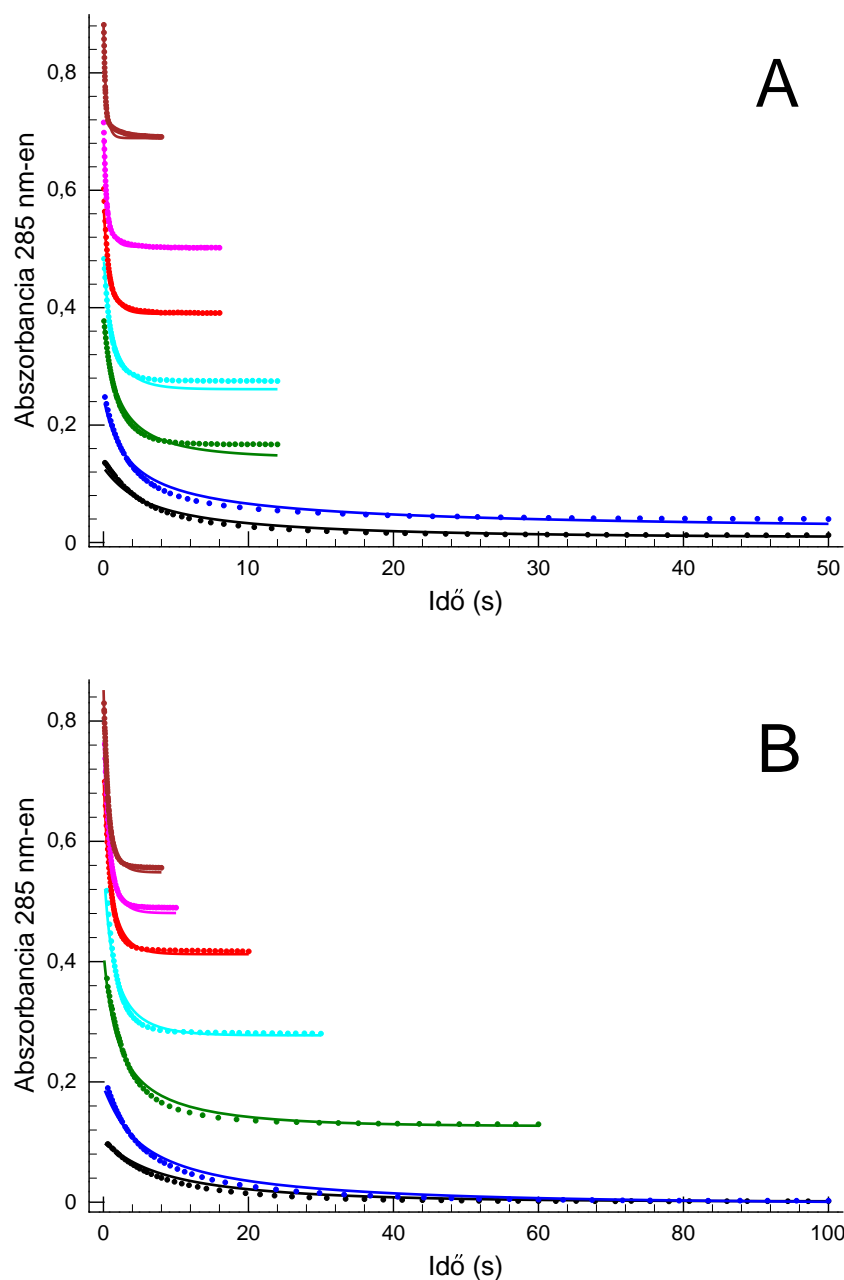
Lépés	Sebességi egyenlet	Paraméter értéke
R8	$k_{R8}[\text{S}_3\text{O}_6^{2-}][\text{HOCl}]$	$6570 \pm 400 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
	$k_{-R8}[\text{S}_3\text{O}_6\text{Cl}^-][\text{OH}^-]$	$5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
R9	$k_{R9}[\text{S}_3\text{O}_6\text{Cl}^-][\text{OH}^-]$	$(4,31 \pm 0,35) \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
	$k_{-R9}[\text{S}_3\text{O}_6\text{OH}^-][\text{Cl}^-]$	$69,9 \pm 11,3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
R10	$k_{R10}[\text{S}_3\text{O}_6\text{OH}^-]$	$0,7 \text{ s}^{-1}$
R11	$k_{R11}[\text{S}_3\text{O}_6\text{OH}^-][\text{HOCl}]$	$710 \pm 95 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
R12	$k_{R12}[\text{S}_3\text{O}_6\text{Cl}^-][\text{OCl}^-]$	$3 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
R13	$k_{R13}[\text{HSO}_3^-][\text{HOCl}]$	$7,6 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

Az E2-es és az E3-as lépés a hipoklórossavnak és a hidrogén-szulfitionnak a jól ismert disszociációs egyensúlya. Ezek a folyamatok nagyon gyors reakciók, az oda- és visszairányú folyamatok sebességi együtthatóinak az értékét úgy választottuk meg, hogy az arányuk negatív logaritmusa kiadja az adott gyenge sav megfelelő pK_a értékét, ami a hidrogén-szulfition esetén 7,0, a hipoklórossav esetében pedig 7,46.⁶⁸ Különösen fontos a második érték, mivel az oldat pH-jától függ a $[\text{HOCl}]/[\text{OCl}^-]$ arány, ami jelentősen befolyásolja a mért abszorbancia-idő görbéket ((3.5) egyenlet), mert mint korábban említettük, a két forma elnyelése jelentősen különbözik egymástól.

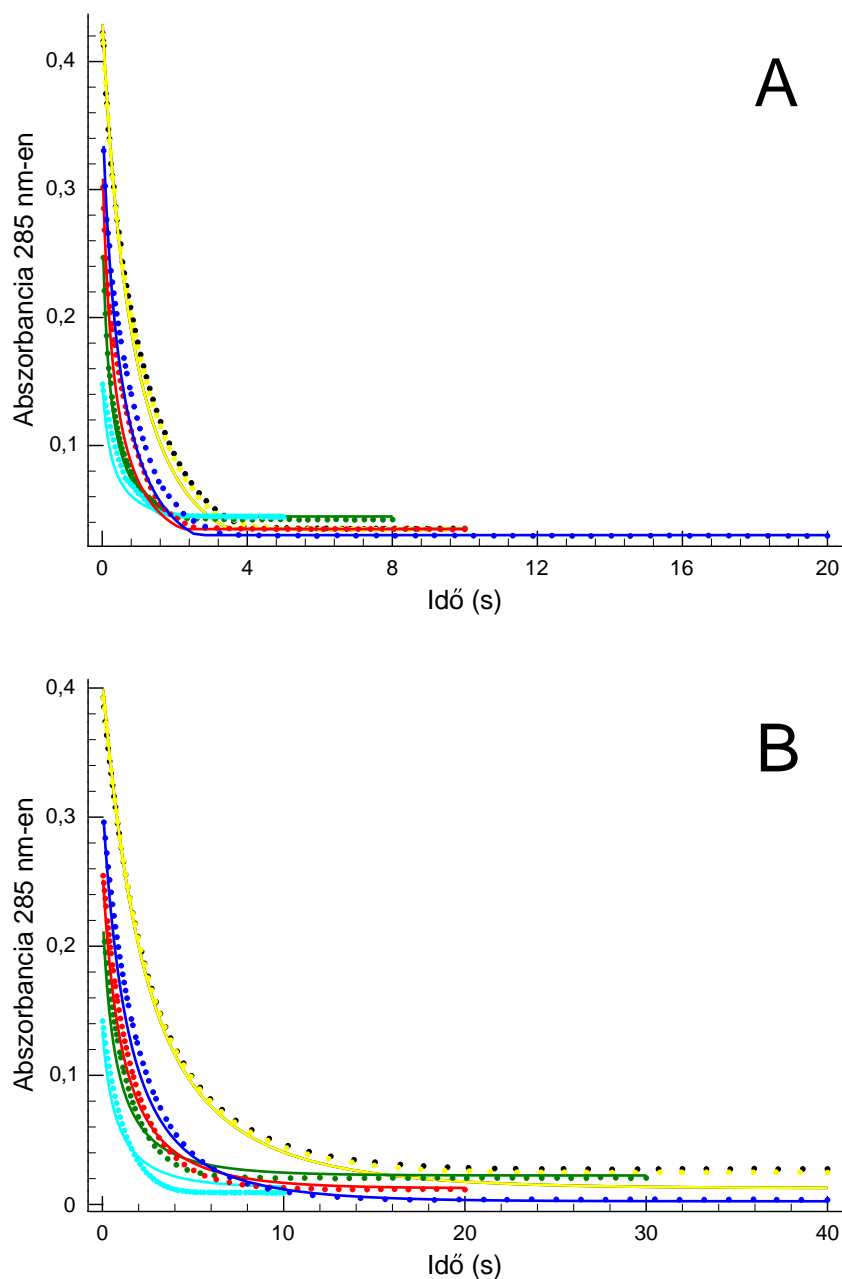
Az R8-as lépés egy Cl^+ transzfer a parciális negatív töltéssel rendelkező belső (β -) kénatomra a tritionátion kénláncában. Ez a fajta reakcióindító lépés, mikor egy halóniumion transzferrel kezdődik a reakció, általánosnak tűnik a politionátok



3.4. ábra. **(A)** Mért (szimbólum) és illesztett (folytonos vonal) kinetikai görbék. $pH = 6,85$ és $T_{Cl(I)}^0 = 10,0$ mM; különböző $[S_3O_6^{2-}]_0$ /mM = 0,125 (fekete), 0,25 (kék), 0,4 (zöld), 1,1 (cián), 1,42 (piros), 2,5 (rózsaszín), 4,0 (barna). **(B)** Mért (szimbólum) és illesztett (folytonos vonal) kinetikai görbék. $pH = 7,28$ és $T_{Cl(I)}^0 = 2,0$ mM különböző $[S_3O_6^{2-}]_0$ /mM = 0,125 (fekete), 0,25 (kék), 0,4 (zöld), 0,5 (cián), 2,0 (piros), 4,0 (rózsaszín), 8,0 (barna).



3.5. ábra. **(A)** Mért (szimbólum) és számított (folytonos vonal) kinetikai görbék; pH = 6,85 és $[S_3O_6^{2-}]_0 = 0,6$ mM különböző $T_{Cl(I)}^0/\text{mM} = 1,3$ (fekete), 2,6 (kék), 3,9 (zöld), 5,2 (cián), 6,5 (piros), 7,8 (rózsaszín), 9,7 (barna). **(B)** Mért (szimbólum) és számított (folytonos vonal) kinetikai görbék; pH = 7,28 és $[S_3O_6^{2-}] = 0,5$ mM különböző $T_{Cl(I)}^0/\text{mM} = 0,65$ (fekete), 1,3 (kék), 2,9 (zöld), 3,9 (cián), 4,9 (piros), 5,5 (rózsaszín), 5,9 (barna).



3.6. ábra. **(A)** Mért (szimbólum) és számított (folytonos vonal) kinetikai görbék; $T_{\text{Cl(I)}}^0 = 2,0 \text{ mM}$ és $[\text{S}_3\text{O}_6^{2-}]_0 = 8,0 \text{ mM}$ különböző pH-k = 7,49 (fekete), 7,49 (sárga), 7,28 (kék), 7,07 (vörös), 6,85 (zöld), 6,59 (cián). **(B)** Mért (pontok) és számított (folytonos vonal) kinetikai görbék; $T_{\text{Cl(I)}}^0 = 2,0 \text{ mM}$ és $[\text{S}_3\text{O}_6^{2-}] = 2,0 \text{ mM}$ különböző pH-k = 7,49 (fekete), 7,49 (sárga), 7,28 (kék), 7,07 (piros), 6,85 (zöld), 6,59 (cián).

3. A tritionát–HOCl reakció kinetikai vizsgálata

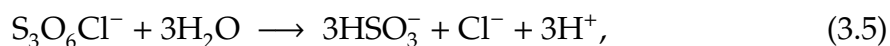
oxidációs reakcióiban.^{65,66,82,83} Ezt az ötletet alátámasztja, hogy a hipoklórossav képes Cl^+ -t átadni az S(IV) részecskének is, amit Fogelman és munkatársai már korábban javasoltak.⁸⁴ Számításaink nagymértékű korrelációt mutatnak az oda- és a visszairányú folyamat sebességi együtthatója között, ezért k_{-R8} értékét rögzítettük. A k_{-R8} alsó értéke $5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, ez azt jelenti, hogy a visszairányú folyamat lényegében diffúziókontrollált. A számított k_{R8} értéke $6570 \pm 400 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Ez alapvetően azt jelenti, hogy a kísérleti körülményeink között az egyensúly viszonylag gyorsan beáll. Érdeemes megjegyezni, hogy ez utóbbi érték több mint egy nagyságrenddel nagyobb, mint a tetracionát–hipoklórossav indító lépésének sebességi együtthatója ($101 \pm 3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).⁸² Ez a kísérleti megfigyelés is jó összhangban van azzal a ténnyel, hogy a tritionátion β -kénatomja nagyobb parciális negatív töltéssel rendelkezik, mint a tetracionátion β - vagy β' -kénatomja,⁸³ így a kloróniumion transzfer sokkal gyorsabb ebben az esetben.

Az R9-es lépés egy formális $\text{OH}^- - \text{Cl}^-$ cserereakció a tritionátion β -kénatomján. Mind az oda-, mind a visszairányú folyamat sebességi együtthatóját meg tudjuk határozni, ha a k_{R10} és k_{R12} értékét rögzítjük. A k_{R9} és a k_{R12} között, valamint a k_{-R9} , k_{R10} és k_{R11} között korreláció figyelhető meg. Alapvetően ugyanazt az átlagos eltérést érjük el, ha k_{R10} értékét $0,1\text{--}1 \text{ s}^{-1}$ és k_{R12} értékét $10^4\text{--}10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ között rögzítjük. Megvizsgáltuk, hogy hogyan változik az átlagos eltérés a mért és a számított görbék között, ha R9-t kihagyjuk a javasolt modellből. Azt tapasztaltuk, hogy az átlagos eltérés jelentősen megnőtt ($0,0152 \text{ a.u.}$), valamint szignifikáns különbség jelenik meg a mért és a számított kinetikai görbék között. Ezek az okok meggyőztek minket arról, hogy ez a lépés döntő szerepet játszik a rendszer pontos kinetikai leírásában.

A R10-es lépés az $\text{S}_3\text{O}_6\text{OH}^-$ hidrolízise. Ebben a lépésben keletkezik a szulfition. Természetesen amíg HOCl van jelen, addig nem halmozódhat fel az oldatban a szulfition, mert egy igen gyors reakcióban elreagálnak egymással (R13). Azonban nagy tritionátion feleslegben a szulfition a reakció végterméke lehet. Mint már korábban említettük, ennek a lépésnek a sebességi együtthatóját nem lehet pontosan meghatározni a kísérleti körülményeink között, csak egy intervallum adható meg. Bármilyen értéket is választottunk k_{R10} értékének az intervallumból ($0,1\text{--}1 \text{ s}^{-1}$), a 285 nm szimulált kinetikai görbéken nem tapasztaltunk lényeges változást. Átnézve a közttermékek koncentráció–idő görbéit, azt figyeltük meg, hogy nagy tritionátion feleslegben az $\text{S}_3\text{O}_6\text{Cl}^-$ és az $\text{S}_3\text{O}_6\text{OH}^-$ kimutatható mennyiségben

3. A tritionát–HOCl reakció kinetikai vizsgálata

felhalmozódik. A 285 nm-en mért kinetikai görbéken ennek a két köztterméknek semmi jele sincs, a mért adatokat jól le tudtuk írni úgy, hogy nem rendeltünk moláris abszorbananciát hozzájuk, ezért megpróbáltunk független kísérleti információt keresni a fenti részecskékről. Várhatóan alacsonyabb hullámhosszon rendelkeznek elnyeléssel ezek a részecskék, ezért számos kontroll kísérletet végeztünk 225 nm-en[†]. Egy ilyen tipikus kísérleti görbe látható a (3.7) ábrán. Látható, hogy a mért kinetikai görbe maximum jellegű, amely valamely közttermékek felhalmozódására utal. A javasolt kinetikai modell azt mutatta, hogy a $\text{S}_3\text{O}_6\text{Cl}^-$ és a $\text{S}_3\text{O}_6\text{OH}^-$ nagy nátrium-tritionát feleslegben felhalmozódhat. Megpróbáltuk kiszámítani a 225 nm-en mért kinetikai görbék lefutását a javasolt kinetikai modell alapján, meghatároztuk a termékek, a reaktánsok és a pufferkomponensek moláris abszorbananciáját ezen a hullámhosszon és a $\text{S}_3\text{O}_6\text{Cl}^-$ -nak valamint a $\text{S}_3\text{O}_6\text{OH}^-$ -nak a moláris abszorbananciáját a 200-nak és $3300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ -nek feltételeztük. A 225 nm-en szimulált kinetikai görbéknél jelentős különbség mutatkozott a görbék lefutásában, ha k_{R10} értékét változtattuk. A legjobb egyezést akkor kaptuk, ha k_{R10} értéket $0,7 \text{ s}^{-1}$ -nek választottuk. Amint láthatjuk, a (3.7) ábrán a mért és a számított görbék közötti egyezés elfogadható. Ugyanakkor érdemes megjegyezni, hogy egy kicsi, de reprodukálható lokális maximum (0.006 a.u.) jelenik meg körülbelül 2,15 másodpercnél. Ez azt jelenti, hogy további folyamatokat kell bevonni a kinetikai modellbe (mint például további egyensúlyokat) a rendszer tökéletes leírásához. Sajnos ezen folyamatok teljesen láthatatlanok maradnak 285 nm-en, és a 225 nm-en mért görbéken sem annyira hangsúlyos a hatásuk, mindössze 0,006 a.u.. Ez az oka annak, hogy nem tudtuk meghatározni azokat a folyamatokat, melyek ezért a lokális maximumért felelősek a mért kinetikai görbéken. Azt is fontos megjegyezni, hogy ez a reakció felelős azért, mert a reakcióban a Cl(I) részrendűsége kicsivel kevesebb mint kettő. Azt lehetne feltételezni, hogy ez a lépés könnyen helyettesíthető a $\text{S}_3\text{O}_6\text{Cl}^-$ hidrolízisével:

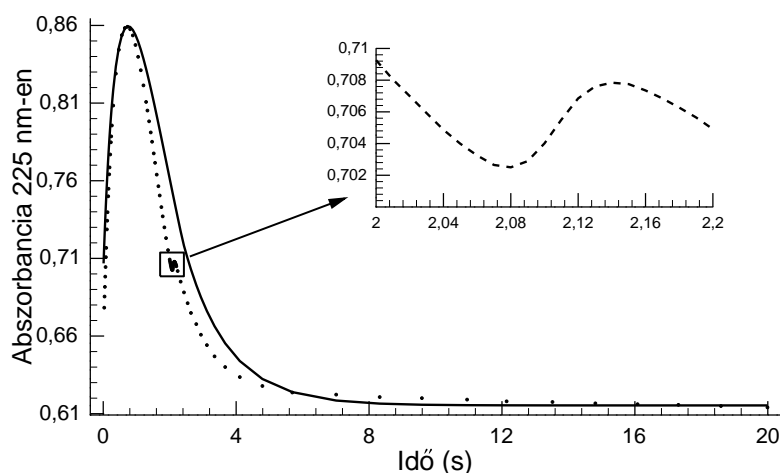


de úgy találtuk, hogy ennek a lépésnek a figyelembevétele nem javítja az illesztés eredményét. Ezért ezt a lépést elvetettük.

Az R11 lépés a $\text{S}_3\text{O}_6\text{OH}^-$ oxidációja hipoklórossavval, ez a lépés adja a reakció végtermékeit, a klorid- és a szulfátiont. A számításaink megmutatták, hogy

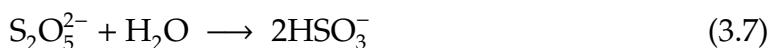
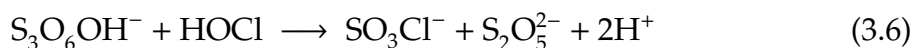
[†]Ezen a hullámhosszon a végtermékeknek nincs jelentős elnyelése, ezért jól jellemzi a közttermékek koncentrációváltozását.

3. A tritionát–HOCl reakció kinetikai vizsgálata



3.7. ábra. Mért (pontok) és számított (folytonos vonal) kinetikai görbék; pH = 6,59, $[S_3O_6^{2-}]_0 = 6,0$ mM, $T_{Cl(I)}^0 = 1,07$ mM. A következő moláris abszorbanciákkal ($M^{-1}cm^{-1}$ egységben) számoltunk az illesztés során: tritionátion, hipoklórossav, hipoklorit-, dihidrogén-foszfát-, hidrogén-foszfát-, szulfit- és hidrogén-szulfition mint 89,4; 74; 19; 0,4; 0,3; 546; és 10,4;. A beszúrt ábra a kinagyított része a kinetikai görbének.

$k_{R11} = 710 \pm 95 M^{-1}s^{-1}$, ha k_{R10} -et rögzítjük $0,7 s^{-1}$ -en. Ez a lépés nem elemi lépés, de könnyen felbontható az alább reakciókra:

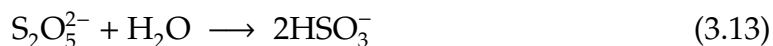
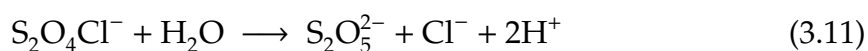
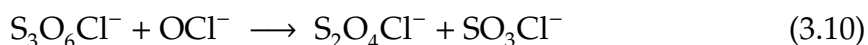


Ebben a reakciósorban a sebességhatározó lépés a (3.6)-os egyenletet. R11-et többféleképpen is fel lehet bontani elemi lépésekre, de ha a felbontás a (3.6)-os egyenlettel kezdődik, és ez a sebességhatározó lépés, a szimulált kinetikai görbék között nem találunk különbséget. A számításaink mutatják, hogy a $S_3O_6OH^-$ -t kizárólag a hipoklórossav támadja, mivel ha bevonjuk az illesztésbe a $S_3O_6OH^-$ és a hipoklorit ion közötti reakciót semmit sem javul az illesztés hibája. Mint láthattuk a (3.2) ábrán a Cl(I) részrendűsége közel kettő, amelyért a következő lépések a fellelősek: R8, R9, R11 és R12. A H^+ részrendűsége ((3.3) ábra) szignifikánsan kisebb mint egy. Ez két okkal magyarázható:

3. A tritionát–HOCl reakció kinetikai vizsgálata

- a pH növekedésével a hipoklórossav–hipoklorit egyensúly eltolódik a ClO^- irányába,
- nagy pH-kon az R9-es egyensúly eltolódik az $\text{S}_3\text{O}_6\text{OH}^-$ képződésének irányába, amivel a ClO^- nem reagál.

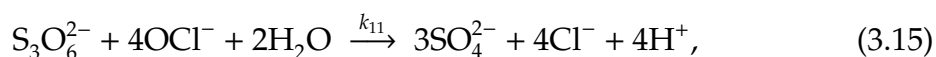
Az R12-es lépés a $\text{S}_3\text{O}_6\text{Cl}^-$ oxidációja hipokloritonnal, mely reakció során szulfát- és kloridion keletkezik. Mint korábban említettük, ezt a sebességi együtthatót rögzítettük $k_{R12} = 3 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ értéken. Ez a reakció szintén nem elemi reakció, de könnyen felbontható elemi lépésekre:



Ebben a felbontásban a sebességmeghatározó lépés a (3.10) egyenlet. Az okot, amiért a $\text{S}_3\text{O}_6\text{Cl}^-$ reakciója hipoklórossavval nem szerepel a végső kinetikai modellben, már korábban ismertettük: kisebb pH-n a preferált forma az $\text{S}_3\text{O}_6\text{Cl}^-$ és nem pedig a $\text{S}_3\text{O}_6\text{OH}^-$, és ezzel párhuzamosan nő a $[\text{HOCl}]/[\text{OCl}^-]$ arány is.

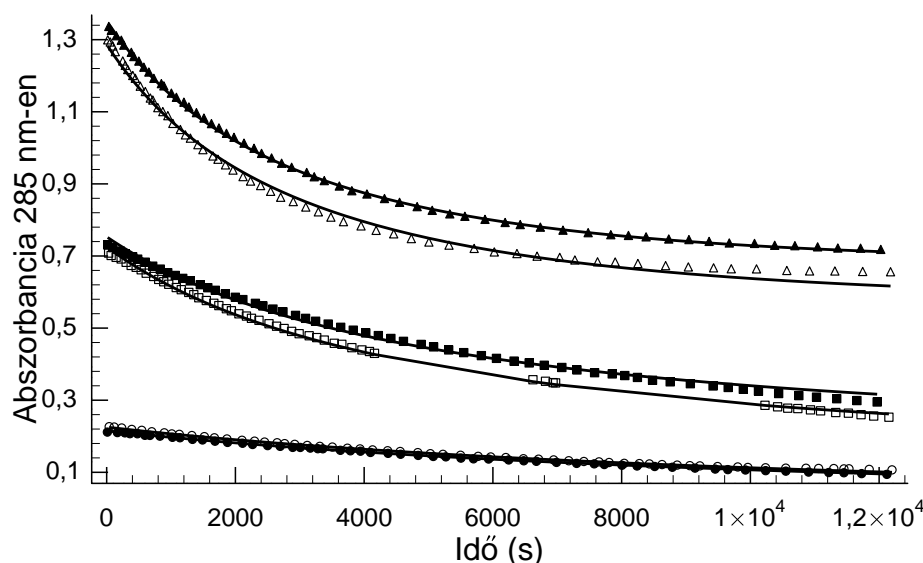
Az R13-as lépés a jól ismert gyors reakció az S(IV) és a hipoklórossav között, amit Forgelman és munkatársai tanulmányoztak korábban.⁸⁴ Az általuk meghatározott sebességi együtthatót használtuk az illesztés során.

A javasolt kinetikai modellből kiderült, hogy a Cl(I) mind a két formája kinetikailag aktív. Hogy alátámasszuk ezt az elképzelésünket végeztünk néhány kísérletet lúgos körülmények között (pH nagyobb, mint 10). Ilyen pH-kon a Cl(I) hipoklorition formában van jelen. A mérések tisztán mutatják, hogy a reakció sokkal lassabbá válik. Ezeket a nagyobb pH-kon végzett méréseket nem tudtuk az R7–R13-as lépésekkel kellő pontossággal leírni. Ezért egy újabb lépés bevonását javasoljuk a kinetikai modellbe:



az alábbi sebességi egyenlettel:

$$v_{11} = k_{11}[\text{S}_3\text{O}_6^{2-}][\text{OCl}^-], \quad (3.16)$$



3.8. ábra. Mért (szimbólumok) és számított (folytonos vonal) kinetikai görbék erősen lúgos körülmények között; pH = 12,2 (teli-), pH = 11,9 (üres szimbólumok). $[S_3O_6^{2-}]_0 = 0,234$ mM, $T_{Cl(l)}^0 = 0,66$ mM (●, ○); $[S_3O_6^{2-}]_0 = 0,45$ mM, $T_{Cl(l)}^0 = 2,3$ mM (■) and 2,2 mM (□); $[S_3O_6^{2-}]_0 = 0,53$ mM, $T_{Cl(l)}^0 = 4,14$ mM (▲) és 3,94 mM (△).

ahol k_{11} értékét $0,095 \pm 0,005$ M⁻¹s⁻¹-nek találtuk. A (3.8)-es ábra tisztán mutatja, hogy a javasolt kinetikai modell kiegészítve a (3.15) egyenlettel megfelelően leírja a mért kinetikai görbéket nemcsak semleges pH környékén, hanem lúgos kísérleti körülmények között is.

A javasolt kinetikai modell alapján többféle reakcióúton keresztül juthatunk el a reaktánsokból a végtermékekig. Ha ezen reakcióutak részlépéseit összegezzük, akkor a reakció két határsztöchiometriája közül kapjuk valamelyiket. Mivel az $S_3O_6OH^-$ és az $S_3O_6Cl^-$ részecskéket nem lehet rövid életű köztiterméknek feltételezni, ezért formál kinetikai kezelést ebben az esetben nem alkalmazhatunk.

4. fejezet

A tritionát–klór-dioxid reakció kinetikai vizsgálata

Ahogy az (1.1) ábrán láthatjuk, a tritionát–klorit reakcióban már a reakció kezdetén megjelenik a klór-dioxid, amely a reakció körülményektől függően lehet köztterméke, vagy pedig végterméke a reakciónak. Ezért mielőtt belekezdünk a klorit-tritionát rendszer részletes vizsgálatába, javaslatot tettünk a tritionát–klór-dioxid reakció kinetikai modelljére. Az alábbiakban ezen munka eredményeit mutatom be.

4.1. Kísérleti rész

4.1.1. Felhasznált anyagok

A nátrium-tritionát előállítása a 2.1.1-ben leírtak szerint történt. A klór-dioxid oldatot a kereskedelmi forgalomban kapható 80 m/m%-os nátrium-klorit vizes oldatából állítottuk elő 1:1 kénsav segítségével. A fejlődő gázt levegőárammal átvezettük egy vizes gázmosón, majd a tisztított gázt egy hűtött, kétszer ioncserélt és kétszer desztillált vizet tartalmazó lombikba vezettük. Ezt a törzsoldatot hűtőszekrényben, fénytől védve tároltuk. Minden mérés előtt ellenőriztük az oldat kloridion tartalmát ezüst-nitrát oldattal. Ha a klór-dioxid bomlását tapasztaltuk, új törzsoldatot készítettünk. Az oldat koncentrációját jodometriás titrálással ellenőriztük.* Az összes többi vegyszer — ecetsav, nátrium-acetát, nátrium-klorid, nátrium-perklorát

*Hűtőszekrényben, fénytől elzárva tárolva több mint egy hónapig nem tapasztaltuk a klór-dioxid bomlását.

4. A tritionát–klór-dioxid reakció kinetikai vizsgálata

— a kereskedelembe elérhető legnagyobb tisztaságú volt, azokat további tisztítás nélkül használtuk. A törzsoldatokat mindennap frissen, kétszer ioncserélt és kétszer desztillált vízből készítettük. Az oldatok pH-ját ecetsav/nátrium-acetát pufferrel szabályoztuk 4,35–5,70 értékek között. A mérések során a nátrium-acetát koncentrációja 0,167 M volt, az ionerősséget 0,5 M-os értéken tartottuk a szükséges mennyiségű nátrium-perklorát hozzáadásával. Az ecetsav pK_a értéke ilyen körülmények között 4,55.⁶⁸ Mind a kinetikai, mind a sztöchiometriai mérések alatt a hőmérsékletet $25,0 \pm 0,1$ °C értékre állítottuk be. A nátrium-tritionát és a klór-dioxid koncentrációja az alábbi határok között változott a mérések során: 0,1–1,4 mM és 0,24–5,4 mM. Megvizsgáltuk a kloridion hatását a reakcióra, a $[Cl^-]_0 = 0$ –20 mM-os határok között változott. 118 különböző kinetikai mérést végeztünk és számos kísérletet megismételtünk, hogy ellenőrizzük a kísérleti görbék reprodukálhatóságát is.

4.1.2. Mérési módszerek, műszerek

A reakciót egy Zeiss S10-es és egy S600-as diódasoros spektrofotométerrel követtük 400–600 nm közötti hullámhossz tartományban 15000–50000 másodpercig. A méréseket egy 1 cm optikai úthosszú küvetában végeztük, melybe teflonbevonatú mágneses keverőt helyeztünk és egy teflon dugóval zártuk le. A pufferkomponenseket és a nátrium-perklorátot követve adtuk a reakcióelegyhez a szükséges mennyiségű klór-dioxidot. Ezután indítottuk az abszorbancia mérést, így minden esetben meghatározhattuk a klór-dioxid pontos kiindulási koncentrációját. A reakciót ezek után indítottuk el a szükséges mennyiségű nátrium-tritionát oldat hozzáadásával. A vizsgálataink szerint ebben a hullámhossztartományban csak a klór-dioxid rendelkezik elnyeléssel. A mintákról 20 másodpercenként vettünk fel egy spektrumot és a mérések során csak a spektrofotométer halogénlámpáját kapcsoltuk be, hogy elkerüljük a klór-dioxid fotokémiai bomlását.^{59,85}

4.1.3. A mérési adatok kezelése

Az alkalmazott koncentrációhatárok miatt nem tudtunk egy olyan hullámhosszt kiválasztani az értékelés során, ahol minden mérés esetén az abszorbancia értékek a készülék mérési tartományába esnek. Ezért a kiértékelés során egy alkalmasan megválasztott hullámhosszon (a kiválasztott hullámhossz a korábbi

4. A tritionát–klór-dioxid reakció kinetikai vizsgálata

megfontolások miatt görbéről-görbére változhatott), ahol az adott mérés esetén a mért jel 0,1 és 1,0 a.u. közé esik, átszámoltuk az abszorbancia–idő görbéket koncentráció–idő görbékre. A sebességi együtthatókat ezen kocentráció–idő görbék együttes illesztésével határoztuk meg. Az illesztés során 118 kinetikai görbe több mint 7000 koncentráció–idő adatpárját használtuk fel. Az együttes görbe-illesztést a Zita programcsomaggal végeztük.⁷⁰ A rendszer érzékenységet[†] és a spektrofotométer mérési hibáját alapul véve az illesztés eredményét akkor tekintettük elfogadhatónak, ha a relatív illesztés hibája kisebb mint 4%.

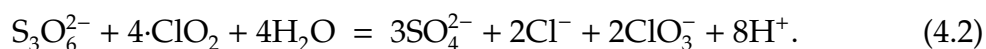
4.2. Eredmények

4.2.1. Sztöchiometria

A mérési körülményeink között az egyetlen detektálható kéntartalmú végtermék a szulfátion. A termodinamikailag legkedvezőbb sztöchiometriai egyenlet a következő:

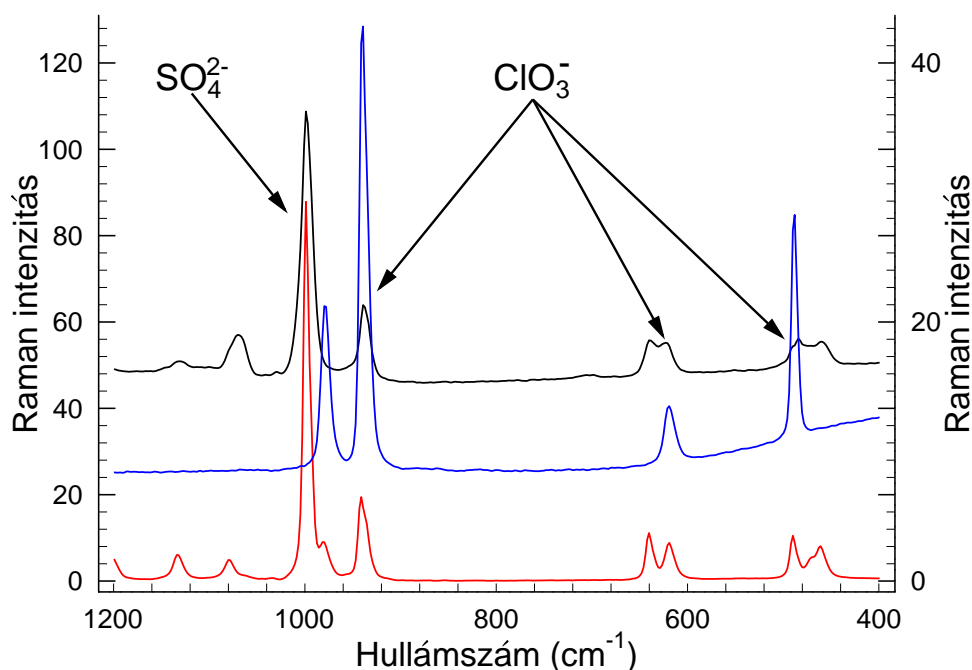


Ezen egyenlet szerint a $[\cdot\text{ClO}_2]/[\text{S}_3\text{O}_6^{2-}]$ sztöchiometriai arány (SR) 1,6. A klór-dioxid feleslegben lejátszódott reakció végtermékét bepároltuk, és a mintáról Raman spektrumot vettünk fel ((4.1) ábra), hogy megbizonyosodjunk a reakció klór-tartalmú végtermékeiről. A (4.1) ábráról egyértelműen kiderült, hogy a kloridion mellett a másik klórtartalmú végtermék a klorátion. A klorátionra jellemző csúcsok a következők: 947, 623 és 484 cm^{-1} . Az (M.1) táblázat tartalmazza (83. oldal) a reaktánsok kiindulási koncentrációját klór-dioxid feleslegben. Látható, hogy az ilyen körülmények között mért SR folyamatosan emelkedik, ha növeljük a klór-dioxid felesleget 1,79-ről egészen 3,81-re. Ez arra enged következtetni, hogy két határsztöchiometriával lehet jellemezni a rendszert. Nagy tritionátion feleslegben a (4.1) egyenlet, míg $\cdot\text{ClO}_2$ feleslegben a következő sztöchiometriai folyamat dominál:



Habár nem tudtunk olyan kísérleti feltételeket teremteni, hogy tisztán az egyik határsztöchiometria szerint játszódjon le a reakció, a (4.1) és (4.2) egyenletek lineáris kombinációjával bármilyen összetétel mellett számítható a sztöchiometria.

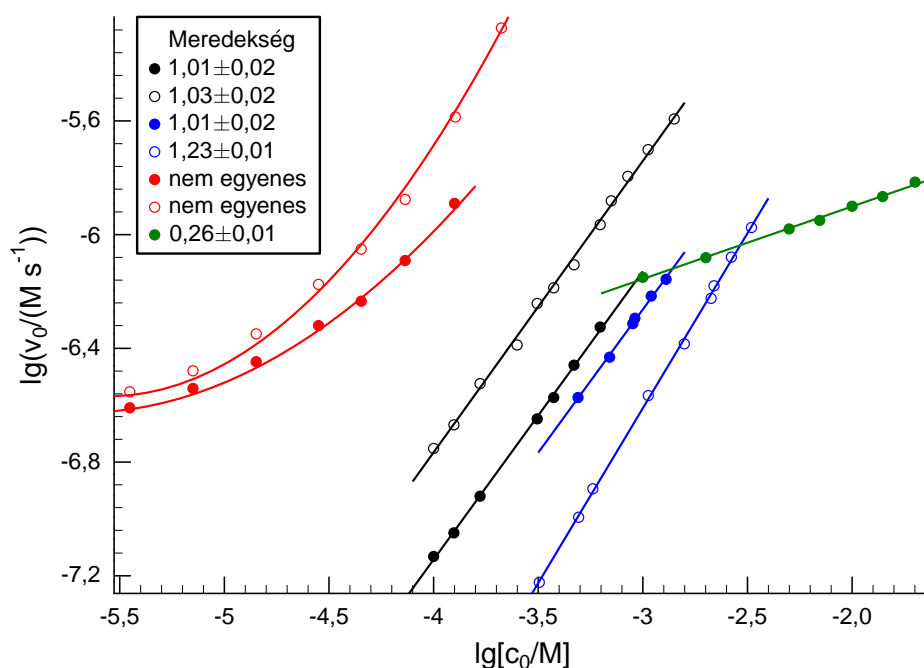
[†]A klór-dioxid megoszlási hányadosa víz és levegő között 23,⁸⁶ ezért annak veszteségével a legnagyobb odafigyelés mellett is számolni kell.



4.1. ábra. A vákuum bepárolt minták Raman spektrumai. Reakciókörülmények: $[S_3O_6^{2-}]_0 = 1,75 \text{ mM}$ és $[\cdot ClO_2]_0 = 17,5 \text{ mM}$, puffert nem használtunk (fekete görbe), a reakcióelegyet perklórsavval savanyítottuk meg. Az oldat pH-ját a reakció lejátszódása után enyhén lúgosnak állítottuk be, hogy elkerüljük a HSO_4^- csúcsának kialakulását. A fekete görbét eltoltuk a bal oldali X-tengely mentén 50 Raman intenzitás egységgel. A kék görbe a kálium-klorát Raman spektruma elcsúsztatva +25 Raman intenzitás egységgel a bal X-tengely mentén. A piros spektrum (jobb oldali X-tengely) egy lúgos körülmények között bepárolt nátrium-szulfát, kálium-klorid és kálium-klorát keverék spektruma.

4.2.2. Kezdeti sebességek tanulmányozása

A (4.2) ábrán mutatjuk be a kezdeti sebességek módszerével elért eredményeinket. Mint látható a tritionátion részrendősége független a pH-tól. Kisebb pH-n a klór-dioxid részrendősége 1, de a pH növekedésével ez az érték nő, pH = 5,55-nél értéke már $1,23 \pm 0,01$, ami jelzi, hogy a reakció nem tisztán elsőrendű klór-dioxidra nézve. Később látni fogjuk, hogy a jelenség könnyen magyarázható a javasolt kinetikai modellel. Az szintén érdekes, hogy a $\lg v_0 - \lg [H^+]_0$ adatsor nem illeszkedik egy egyenesre, így nem lehet egyértelmű számadattal jellemezni a H^+ részrendűségét



4.2. ábra. Kezdeti sebességek tanulmányozása. Fekete görbék esetén az X-tengely felirata, c_0 megfelel $[S_3O_6^{2-}]_0$ -nak, pH = 4,55, $[\cdot ClO_2]_0 = 0,99$ mM (●); pH = 4,14, $[\cdot ClO_2]_0 = 0,88$ mM (○). Kék görbék esetén az X-tengely felirata, c_0 megfelel $\cdot ClO_2$ -nak, pH = 4,55, $[S_3O_6^{2-}]_0 = 0,666$ mM; pH = 5,45 $[S_3O_6^{2-}]_0 = 0,666$ mM (○). Piros görbék esetén X-tengely felirata, c_0 megfelel $[H^+]$ -nak, $[S_3O_6^{2-}]_0 = 0,35$ mM, $[\cdot ClO_2]_0 = 1,44$ mM (●); $[S_3O_6^{2-}]_0 = 0,70$ mM, $[\cdot ClO_2]_0 = 1,4$ mM (○). Zöld görbék esetén X-tengely felirata, c_0 megfelel $[Cl^-]_0$ -nak pH = 4,55, $[S_3O_6^{2-}]_0 = 0,353$ mM, $[\cdot ClO_2]_0 = 1,30$ mM.

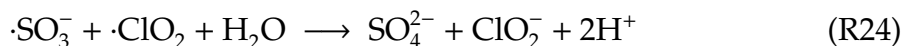
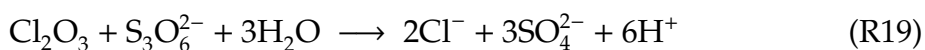
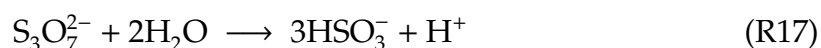
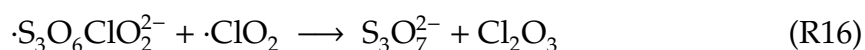
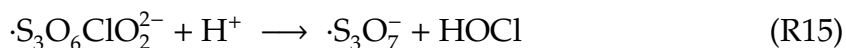
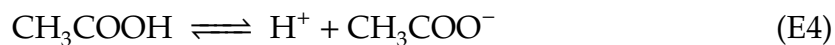
a kezdeti sebességek módszerével. Egy másodrendű polinom ($y = a \cdot x^2 + b \cdot x + c$) illeszthető az adatsorra, ami komplex pH függésre utal. Azt is érdemes megemlíteni, hogy a kezdetben hozzáadott kloridion növeli a kezdeti sebességet, mint az látható a (4.2) ábrán. Így a kloridionnak kettős szerepe van, gyorsítja a reakciót, valamint megváltoztatja a reakció sztöchiometriáját ((M.1) táblázat, 83. oldal).

4.2.3. Javasolt kinetikai modell

Kísérleteink és megfigyeléseink szerint a következő részecskéknek kell szerepelniük a javasolt kinetikai modellben: a reaktánsok (tritionátion, klór-dioxid),

4. A tritionát-klór-dioxid reakció kinetikai vizsgálata

a termékek (szulfát-, klorid- és klorátion), valamint a közttermékek, $\cdot\text{S}_3\text{O}_6\text{ClO}_2^{2-}$, $\cdot\text{S}_3\text{O}_7^-$, Cl_2O_3 , HSO_3^- , HOCl , $\cdot\text{ClO}$, $\text{S}_3\text{O}_7^{2-}$, ClO_2^- és $\cdot\text{SO}_3^-$. Ezt követően a (2.2.3) alfejezetben leírtak szerint jártunk el. Ezen eljárás után a következő kinetikai modellt javasoljuk:

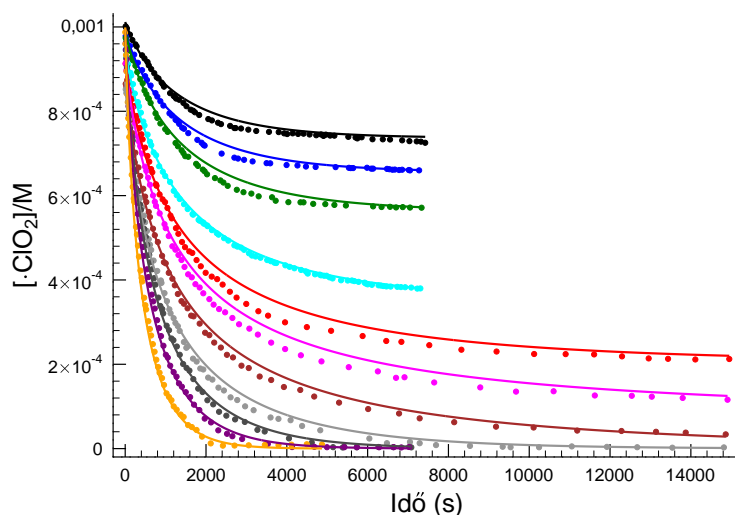


Az együttes görbeillesztés során meghatározott kinetikai paramétereket a (4.1) táblázat tartalmazza. Az illesztés végén a relatív hiba 4,2% a mért és az illesztett görbék között. Az illesztés végső eredményét, annak pontosságát a (4.3)–(4.7) ábrákon mutatjuk be.

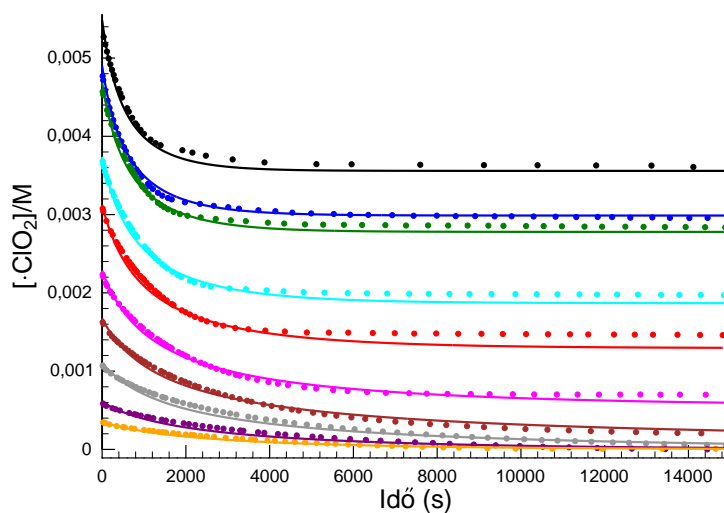
Az E4 reakció egy gyors protonálódási és deprotonálódási folyamat. Ez a savi disszociációs egyensúly szükséges a részletes számításokhoz, hogy az esetleges kicsiny pH változásokat követni lehessen. Az oda és visszairányú folyamatok sebességi együtthatóinak az értékét úgy választottuk meg, hogy az arányuk negatív logaritmusaként adja az ecetsav pK_a értékét.⁶⁸

R14 a reakció indító lépése, egy gyors egyensúly a reaktánsok között, mely során egy instabil addukt keletkezik. Hasonló indítólépést javasoltak a tetracionát-klór-dioxid reakciónál is.⁵⁷ Sajnos a kísérleti körülményeink között az egyensúlyi

4. A tritionát-klór-dioxid reakció kinetikai vizsgálata

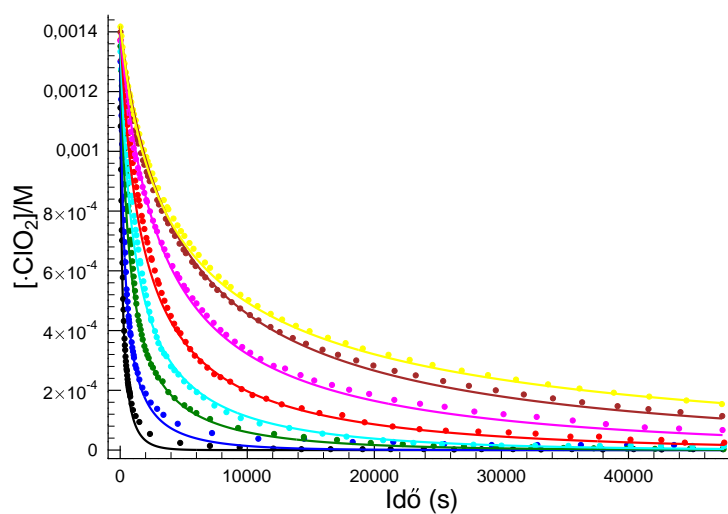


4.3. ábra. Mért (szimbólumok) és számolt (folytonos vonal) $[\cdot\text{ClO}_2]$ -idő görbék. $[\cdot\text{ClO}_2]_0 \approx 0,96 \text{ mM}$, $\text{pH} = 4,14$; $[\text{S}_3\text{O}_6^{2-}]_0/\text{mM} = 0,1$ (fekete), $0,125$ (kék), $0,167$ (zöld), $0,25$ (cián), $0,31$ (piros), $0,375$ (rózsaszín), $0,469$ (barna), $0,625$ (világos szürke), $0,848$ (sötét szürke), $1,06$ (lila), $1,41$ (narancs).

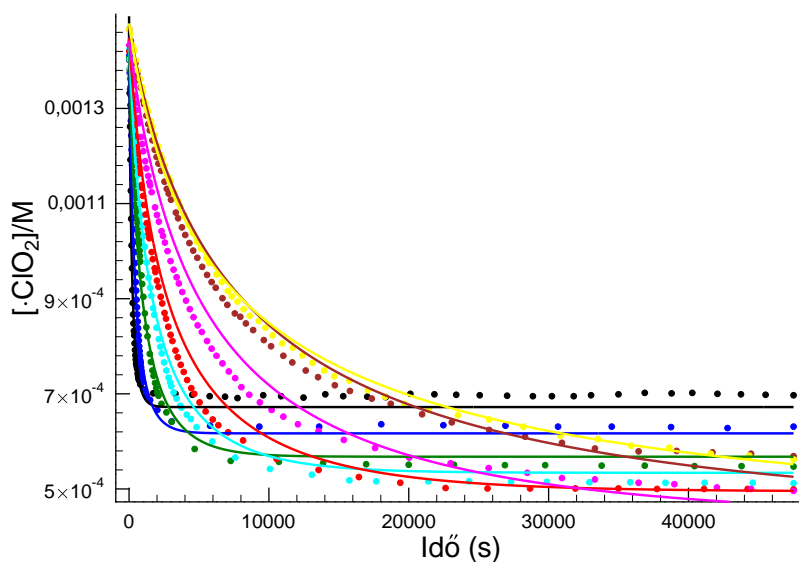


4.4. ábra. Mért (szimbólumok) és számolt (folytonos vonal) $[\cdot\text{ClO}_2]$ -idő görbék. $[\text{S}_3\text{O}_6^{2-}]_0 = 0,665 \text{ mM}$, $\text{pH} = 4,54$; $[\cdot\text{ClO}_2]_0/\text{mM} = 5,43$ (fekete), $4,90$ (kék), $4,64$ (zöld), $3,38$ (cián), $3,12$ (piros), $2,05$ (rózsaszín), $1,49$ (barna), $1,108$ (világos szürke), $0,607$ (lila), $0,356$ (narancs).

4. A tritionát-klór-dioxid reakció kinetikai vizsgálata



4.5. ábra. Mért (szimbólumok) és számolt (folytonos vonal) $[\cdot\text{ClO}_2]$ -idő görbék. $[\text{S}_3\text{O}_6^{2-}]_0 = 0,702 \text{ mM}$ és $[\cdot\text{ClO}_2] \approx 1,40 \text{ mM}$. pH = 3,68 (fekete), 3,90 (kék), 4,14 (zöld), 4,35 (cián), 4,55 (piros), 4,85 (rózsaszín), 5,15 (barna), 5,45 (narancs).



4.6. ábra. Mért (szimbólumok) és számolt (folytonos vonal) $[\cdot\text{ClO}_2]$ -idő görbék. $[\text{S}_3\text{O}_6^{2-}]_0 = 0,35 \text{ mM}$, $[\cdot\text{ClO}_2] \approx 1,40 \text{ mM}$. pH = 3,68 (fekete), 3,90 (kék), 4,14 (zöld), 4,35 (cián), 4,55 (piros), 4,85 (rózsaszín), 5,15 (barna), 5,45 (narancs).

4. A tritionát-klór-dioxid reakció kinetikai vizsgálata

4.1. táblázat. Illesztett és rögzített sebességi együtthatók a javasolt kinetikai modellben. Ahol nem jelöljük a hibát, ott az adott együtthatót nem illesztettük.

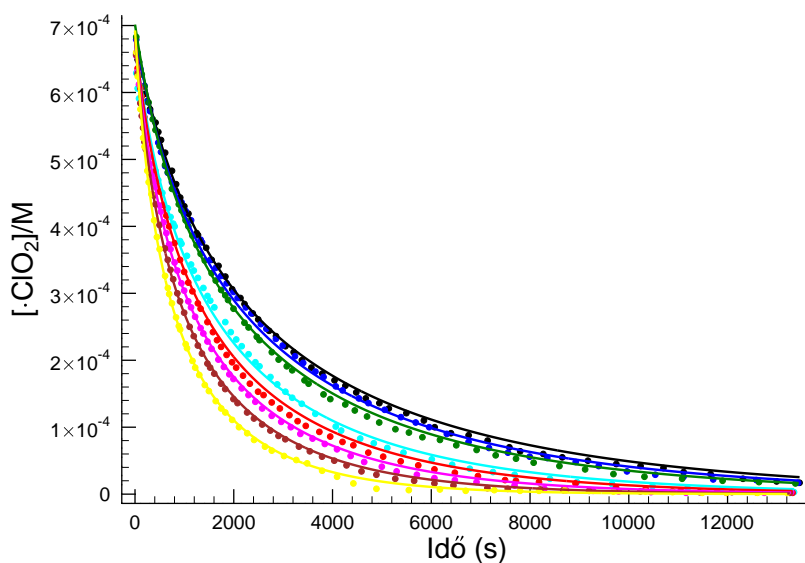
Lépés	sebességi egyenlet	paraméter
R14	$k_{14}[\text{S}_3\text{O}_6^{2-}][\cdot\text{ClO}_2]$	$100 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
R-14	$k_{-14}[\cdot\text{S}_3\text{O}_6\text{ClO}_2^{2-}]$	10^6 s^{-1}
	$k_{15}[\text{H}^+][\cdot\text{S}_3\text{O}_6\text{ClO}_2^{2-}]$	$(5,67 \pm 0,08) \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
R15	$k'_{15}[\text{H}^+][\text{Cl}^-][\cdot\text{S}_3\text{O}_6\text{ClO}_2^{2-}]$	$(7,64 \pm 0,35) \times 10^9 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$
	$k''_{15}[\text{H}^+]^2[\cdot\text{S}_3\text{O}_6\text{ClO}_2^{2-}]$	$(5,99 \pm 0,17) \times 10^{11} \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$
R16	$k_{16}[\text{H}^+]^{-1}[\cdot\text{S}_3\text{O}_6\text{ClO}_2^{2-}][\cdot\text{ClO}_2]$	$1,42 \pm 0,04 \text{ s}^{-1}$
R17	$k_{17}[\text{S}_3\text{O}_7^-]$	10^4 s^{-1}
R18	$k_{18}[\text{Cl}_2\text{O}_3]$	10^4 s^{-1}
R19	$k_{19}[\text{Cl}_2\text{O}_3][\text{S}_3\text{O}_6^{2-}]$	$(2,07 \pm 0,11) \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
R20	$k_{20}[\text{H}^+]^{-1}[\text{HSO}_3^-][\cdot\text{ClO}_2]$	$1,042 \text{ s}^{-1}$
R21	$k_{21}[\cdot\text{ClO}_2][\cdot\text{ClO}]$	$7 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
R22	$k_{22}[\cdot\text{S}_3\text{O}_7^-]$	10^6 s^{-1}
R23	$k_{23}[\cdot\text{S}_3\text{O}_7^-][\cdot\text{ClO}_2]$	$(8,35 \pm 0,40) \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
R24	$k_{24}[\cdot\text{ClO}_2][\cdot\text{SO}_3^-]$	$5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
R25	$k_{25}[\text{HSO}_3^-][\text{HOCl}]$	$7,6 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
R26	$k_{26}[\text{HSO}_3^-][\text{ClO}_2][\text{H}^+]$	$8,2 \times 10^9 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$

állandó ($K_{14} = k_{14}/k_{-14}$) értékét nem lehet meghatározni. Ha a sebességi együtthatókat úgy választjuk meg, hogy az egyensúly gyorsan beálljon, és balra legyen eltolva, az illesztés során ugyanahhoz az eredményhez jutunk.

Az R15 lépés az egyik lehetséges továbbalakulása a $\text{S}_3\text{O}_6\text{ClO}_2^{2-}$ -nak, mely során $\cdot\text{S}_3\text{O}_7^-$ és hipoklórossav keletkezik. Számításaink szerint ez a folyamat az egyik sebességmeghatározó lépés. A méréseink azt mutatták, hogy a klór-dioxid eltűnésének a sebessége növekszik, ha növeljük a H^+ és a Cl^- kiindulási koncentrációját. Azt találtuk, hogy ezt a megfigyelést az alábbi összetett sebességi egyenlettel lehet a legpontosabban leírni.

$$v_{15} = (k_{15}[\text{H}^+] + k'_{15}[\text{H}^+][\text{Cl}^-] + k''_{15}[\text{H}^+]^2)[\text{S}_3\text{O}_6\text{ClO}_2^{2-}] \quad (4.3)$$

Az egyenletből látható a komplex hidrogén- és kloridion függés, amelyet már láthattunk a (4.2) ábrán is. A (4.3) egyenlet bonyolultsága miatt megvizsgáltuk a kifejezés egyes részeit, hogy szükségesek-e a mért kinetikai görbék pontos leírásá-



4.7. ábra. Mért (szimbólumok) és számolt (folytonos vonal) $[\cdot\text{ClO}_2]$ -idő görbék. $[\text{S}_3\text{O}_6^{2-}]_0 = 0,700 \text{ mM}$, $[\cdot\text{ClO}_2] \approx 0,68 \text{ mM}$, $\text{pH} = 4,55$. $[\text{Cl}^-]_0/\text{mM} = 0$ (fekete), 1,0 (kék), 2,0 (zöld), 5,0 (cián), 7,0 (piros), 10,0 (rózsaszín), 14,0 (barna), 20,0 (narancs).

hoz. A sebességi egyenlet 2. tagjára egyértelműen szükség van, mivel ezzel a taggal tudjuk csak megmagyarázni a kloridion korábban említett hatását. Ennek a tagnak a hidrogénion függése ($k'_{15}[\text{H}^+][\text{Cl}^-]$) analógiát mutat a tetracionát-klór-dioxid reakcióban feltételezett lépéssel.⁵⁷ Ha elhagyjuk a sebességi egyenlet ezen, vagy a hidrogénion koncentráció négyzetét tartalmazó tagját, akkor az átlagos eltérés 7,6 vagy 5,6 %-ra emelkedik, valamint szisztematikus hiba jelenik meg az kisebb pH-kon mért és a számított görbék között. Ezen okok — a megnövekedett átlagos eltérés és a megjelenő szisztematikus hiba — meggyőzték minket, hogy a (4.3) egyenlet minden tagjára szükség van a rendszer helyes leírásához.

Az R16 lépés egy alternatív lehetőség a $\cdot\text{S}_3\text{O}_6\text{ClO}_2^{2-}$ továbbalakulására. Ebben a reakcióban a klór-dioxid részrendűsége 1. Ennek a lépésnek a sebessége fordítottan arányos a hidrogénion koncentrációjával. Ez és a reakció indító lépése az oka annak, hogy nagyobb pH-kon — ahol az R15-ös lépés sebessége csökken — a klór-dioxid részrendűsége a fenti körülmények között valamivel nagyobb mint 1.

R17 lépésben a $\text{S}_3\text{O}_7^{2-}$ gyorsan hidrolizál. Méréseink szerint ezen reakció sebességi együtthatójának csak az alsó határát tudtuk meghatározni, bármely k_{17} -tel, ami nagyobb mint $0,1 \text{ s}^{-1}$, ugyanahhoz az átlagos eltéréshez jutottunk. Ezért rögzítettük

4. A tritionát-klór-dioxid reakció kinetikai vizsgálata

a sebességi együttható értékét 10^4 s^{-1} -en, mivel így $\text{S}_3\text{O}_7^{2-}$ nem halmozódhat fel a reakció alatt.

Az R18 lépés a Cl_2O_3 jól ismert hidrolízise, mely során hipoklórossav és klorátion keletkezik.^{59,87} A mérési adatainkból csak a k_{19}/k_{18} arány határozható meg ezen két paraméter korrelációt mutat. A k_{18} értékét 10^4 s^{-1} -re állítottuk be, ezzel biztosítottuk, hogy Cl_2O_3 ne halmozódjon fel, rövid élettartamú közttermék legyen a reakció teljes időtartama alatt, valamint k_{19} ezáltal számíthatóvá válik. Ha megnézzük a javasolt kinetikai modellt, láthatjuk, hogy ez az egyik lépés (R23 a másik, lásd később), amely klór-dioxid feleslegben a klorátion kialakulásához vezet, eltolva ezzel az SR arányt a nagyobb értékek felé.

R19 szintén egy gyors reakció, melyben szulfát- és kloridion keletkezik. Természetesen ez nem egy elemi reakció, de a kísérleti adataink nem nyújtottak elegendő információt, hogy elemi lépésekre bontsuk R19-et. Említettem, hogy k_{18} -at és k_{19} -et nem tudtuk egymástól függetlenül meghatározni a nagy korreláció miatt. Mivel k_{18} -at rögzítettük 10^4 s^{-1} -en, így az R19-es lépés sebességi együtthatója $2,07 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ -nek adódott. Ebben a lépésben végtermékek keletkeznek hasonlóan az R18-as lépéshez, ahol klorátion, itt pedig kloridion keletkezik a Cl_2O_3 -ból. Tritonátion feleslegben az R19-es lépés fog dominálni az R18-as lépéssel szemben, eltolva ezzel az SR arányt az alacsonyabb értékek felé.

Az R20 a jól ismert gyors klór-dioxid–szulfit reakció indító lépése,⁸⁷ melynek sebességi együtthatójának értéke $2,08 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.⁸⁹ Korábbi munkákban megállapították, hogy klór-dioxiddal a hidrogén-szulfiton kevésbé reaktív, mint a szulfition.^{89,90} Mivel a mérési körülményeink között az S(IV) leginkább hidrogén-szulfiton formában van jelen, ezért a sebességi egyenletet és a hidrogén-szulfit-szulfit egyensúlyt összevontuk, az az alábbi formában adható meg:

$$v_{20} = k_{20}[\text{H}^+]^{-1}[\text{HSO}_3^-][\cdot \text{ClO}_2], \quad (4.4)$$

ahol k_{20} értékét az alábbi összefüggés szerint adhatjuk meg:

$$k_{20} = 2,08 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \times K_{\text{S(IV)}} = 1,042 \text{ s}^{-1} \quad (4.5)$$

ahol $K_{\text{S(IV)}} = 5 \times 10^{-7} \text{ M}$, ami a hidrogén-szulfiton savi disszociációs állandója.⁶⁸

Az R21 egy szintén gyors, diffúziókontrollált folyamat, melyben két gyök reagál egymással és Cl_2O_3 keletkezik. Ezen folyamat sebességi együtthatóját Wang és Margerum⁸⁸ határozta meg, értéke $k_{21} = 7 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, ezt az értéket használtuk a számítások során.

4. A tritionát–klór-dioxid reakció kinetikai vizsgálata

Az R22 folyamat az elsőrendű hidrolízise a $\cdot\text{S}_3\text{O}_7^-$ gyöknek, mely során hidrogén-szulfition és szulfitgyök keletkezik. Mivel ez is egy rövid életű köztitermék ($\cdot\text{S}_3\text{O}_7^-$) a felezési idejének nagyon rövidnek kell lennie. A sebesség együttható értékét a mérési adatainkból nem tudtuk meghatározni, teljes korrelációt találtunk k_{22} és k_{23} között, csak ezen két sebességi együttható aránya határozható meg. Azért, hogy a $\cdot\text{S}_3\text{O}_7^-$ köztitermék ne halmozódhasson fel a kísérleti körülményeink között a k_{22} értékét nagynak választottuk (10^6 s^{-1}).

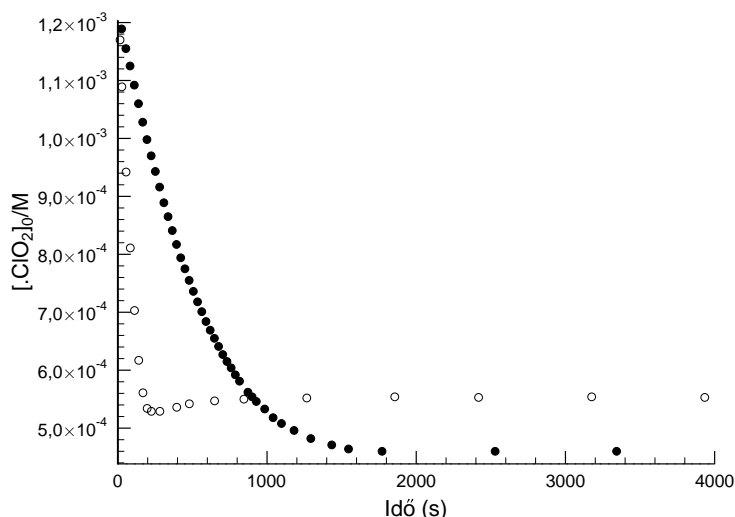
Az R23 folyamat szintén egy gyors reakció két gyök között, mely során hidrogén-szulfit- és kloration keletkezik. Mint korábban említettem, ez a másik folyamat R18 mellett, ami klór-dioxid felesleg esetén növeli az SR értékét. A számításaink szerint a k_{23}/k_{22} aránya $835 \pm 40 \text{ M}^{-1}$, így $k_{23} = 8,35 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, mivel a k_{22} értékét 10^6 s^{-1} -en rögzítettük.

Az R24 folyamat egy újabb reakció két gyök között, a szulfitgyök és a klór-dioxid között, mely során szulfát- és klorition keletkezik. Ez a lépés az R14-R15-R22-R24-R26 reakció útba tartozik, amely kis klór-dioxid koncentrációknál jut érvényre. Mivel kis kiindulási klór-dioxid koncentráció esetén az R15-ös lépés fog dominálni az R16-ossal szemben és a kis klór-dioxid koncentrációk következtében a $\cdot\text{S}_3\text{O}_7^-$ az R22-es lépésben reagál tovább nem pedig az R23-ban, ami további klór-dioxidot igényelne. Az is látható, hogy a reakciónak ezen útja kis SR értékhez vezet, ami azt jelenti, hogy kis kiindulási klór-dioxid koncentráció esetén nagyrészt a kloridion lesz a reakció klórtartalmú végterméke. Bármilyen k_{24} értékkel, ami nagyobb mint $10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, ugyanazt az eredményt kaptuk az illesztés során. Mivel ez a lépés egy gyök–gyök reakció, értékét $5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ -en rögzítettük a számításaink során, mely azt jelenti, hogy a folyamatot diffúziókontrolláltnak feltételezzük.

Az R25 lépés a hidrogén-szulfition oxidációja hipoklórossavval. A lépés sebességi együtthatójának ($7,6 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) értékét Fogelman és munkatársai határozták meg.⁸⁴ Megpróbáltuk beilleszteni a tritionát–HOCl reakció javasolt kinetikai modelljét a klór-dioxid–tritionát reakció kinetikai modelljébe, de úgy találtuk, hogy ez semmit sem javított az átlagos eltérésen a mért és számított görbék között. Ez valószínűleg azt jelenti, hogy HOCl koncentrációja nagyon kicsi ezen kísérleti körülmények között, így semmilyen más folyamat nem tud érvényre jutni a nagyon gyors R25 lépés mellett.

Az R26 lépés az indítólépése a hidrogén-szulfit–klorit reakciónak. Ezt a reakciót már többen tanulmányozták,^{71,91,92} a pH függő sebességi együttható értéke

4. A tritionát–klór-dioxid reakció kinetikai vizsgálata



4.8. ábra. Mért $[\text{ClO}_2]$ -idő görbék különböző kiinduási $[\text{Cl}^-]_0/\text{mM} = 0$ (●), 20,0 (○). A további koncentrációk: $[\text{S}_3\text{O}_6^{2-}]_0 = 0,353 \text{ mM}$, $[\text{ClO}_2]_0 = 1,21 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3,90$.

az alábbi tartományba esik, 2×10^8 – $8,2 \times 10^9 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$. Az általunk alkalmazott pH tartományban ezen sebességi együttható értéke $8,2 \times 10^9 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$.

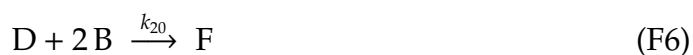
A javasolt kinetikai modell alapján többféle reakcióúton keresztül juthatunk el a reaktánsokból a végtermékekig. Ha ezen reakcióutak részlépéseit összegezzük, akkor a reakció két határsztöchiometriája közül kapjuk valamelyiket.

Meg kell jegyezni, hogy a javasolt kinetikai modell alapján mind a hidrogén-, mind pedig a kloridion autokatalizátora a rendszernek. Sajnos a kísérleti körülményeink között az autokatalízisre jellemező S-alakú kinetikai görbe nem jelent meg. Az nyilvánvaló, hogy a hidrogénion ezen tulajdonsága nem is nyilvánulhat meg, hisz pufferelt közegben dolgozunk. Megpróbáltunk olyan kísérleti feltételeket biztosítani, mely során a kloridion autokatalitikus hatása megjelenik. Sajnos ez nem sikerült, valószínűleg a kloridion kis részrendűsége miatt. Ezen kísérletek során azonban egy meglepő dolgot tapasztaltunk, ezt mutatja a (4.8) ábra. Mint láthatjuk, nagy kloridion koncentráció esetén a klór-dioxid–idő görbe egy minimumon megy keresztül, majd valamilyen folyamatban visszatermelődik a $\cdot\text{ClO}_2$. Az általunk javasolt kinetikai modellel ezt a viselkedést nem lehet megmagyarázni, ezért további lépések bevonása szükséges a kinetikai modellbe a rendszer teljes leírásához. Ez az overshoot-undershoot viselkedés már jól ismert a kén- és halogéntartalmú oxianionok reakcióiból,^{88,94} de legjobb tudásunk szerint ez az első eset, hogy ez a

tulajdonság a kloridionhoz köthető.

4.2.4. Formál kinetika

A reakció során egyik köztitermék sem halmozódik fel kimutatható mennyiségben, ezért formál kinetikai kezelésmód alkalmazható. Azért, hogy könnyebben lehessen követni a levezetést, egyszerűsítettük a javasolt kinetikai modellt, amely nem tartalmazza az alábbi részecskéket: $S_3O_7^{2-}$, $\cdot ClO$, $\cdot SO_3^-$, a hipoklórossavat és a kloritont. Ha valamelyik részecskét elimináltuk a javasolt kinetikai modellből, akkor megfelelően változtattuk az adott lépés sztöchiometriáját is. Ily módon kaptuk az egyszerűsített kinetikai modellt, ahol az alábbi rövidítéseket használjuk: A, B, C, D, E, F, és P melyek jelentése: $S_3O_6^{2-}$, $\cdot ClO_2$, $\cdot S_3O_6ClO_2^{2-}$, HSO_3^- , $\cdot S_3O_7^-$ és Cl_2O_3 , valamint a termékek. Az egyszerűsített kinetikai modell a következő:



A zárójeles kifejezések azt jelentik, hogy az adott részecske nem szerepel az adott lépés sebességi egyenletében, csak a sztöchiometriát befolyásolja. Mivel az eredeti modell sebességi egyenleteit és sebességi együtthatóit használjuk, ezért az egyenletek és a sebességi együtthatók számozása eltér egymástól.

A B (klór-dioxid) fogyását — figyelembe véve a reakciók hidrogénion függését — a következő egyenlettel lehet megadni:

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_{14}[A][B] - k_{-14}[C] + k_{16}[H]^{-1}[B][C] + 2k_{20}[H]^{-1}[B][D] + k_{22}[E] + k_{23}[E][B] \quad (4.5)$$

4. A tritionát-klór-dioxid reakció kinetikai vizsgálata

ahol H a hidrogéniont jelenti. Alkalmazva a steady-state közelítést az E részecskére ($\cdot\text{S}_3\text{O}_7^-$) a következő egyenletet kapjuk:

$$[\text{E}]_{\text{ss}} = \frac{(k_{15}[\text{H}] + k_{15}'[\text{H}][\text{K}] + k_{15}''[\text{H}]^2)[\text{C}]}{k_{22} + k_{23}[\text{B}]}, \quad (4.6)$$

ahol K a kloridiont jelenti.

Az F (Cl_2O_3) és a D (HSO_3^-) részecske szintén rövid élettartamú köztitermék, koncentrációváltozásukat a következőképp fejezhetjük ki:

$$[\text{F}]_{\text{ss}} = \frac{k_{16}[\text{C}][\text{B}][\text{H}]^{-1} + k_{20}[\text{D}][\text{B}][\text{H}]^{-1}}{k_{18} + k_{19}[\text{A}]} \quad (4.7)$$

és

$$[\text{D}]_{\text{ss}} = \frac{3k_{16}[\text{C}][\text{B}][\text{H}]^{-1} + 3k_{23}[\text{E}][\text{B}] - (k_{15}[\text{H}] + k_{15}'[\text{H}][\text{K}] + k_{15}''[\text{H}]^2)[\text{C}] - k_{18}[\text{F}]}{k_{20}[\text{H}]^{-1}[\text{B}]} \quad (4.8)$$

Behelyettesítve (4.6) és (4.7) egyenleteket a (4.8) egyenletbe, elvégezve a lehetséges műveleteket a következő egyenletet kapjuk:

$$\begin{aligned} [\text{D}]_{\text{ss}} = [\text{C}] & \frac{k_{16}[\text{H}]^{-1}[\text{B}](2k_{18} + 3k_{19}[\text{A}](k_{22} + k_{23}[\text{B}]))}{k_{20}[\text{H}]^{-1}[\text{B}](2k_{18} + k_{19}[\text{A}](k_{22} + k_{23}[\text{B}]))} + \\ & + [\text{C}] \frac{(k_{15}[\text{H}] + k_{15}'[\text{H}][\text{K}] + k_{15}''[\text{H}]^2)(2k_{23}[\text{B}] - k_{22})(k_{18} + k_{19}[\text{A}])}{k_{20}[\text{H}]^{-1}[\text{B}](2k_{18} + k_{19}[\text{A}](k_{22} + k_{23}[\text{B}]))}. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Mivel

$$\begin{aligned} 2k_{20}[\text{H}]^{-1}[\text{B}][\text{D}] = [\text{C}] & \frac{2k_{16}[\text{H}]^{-1}[\text{B}](2k_{18} + 3k_{19}[\text{A}](k_{22} + k_{23}[\text{B}]))}{(2k_{18} + k_{19}[\text{A}](k_{22} + k_{23}[\text{B}]))} + \\ & + [\text{C}] \frac{2(k_{15}[\text{H}] + k_{15}'[\text{H}][\text{K}] + k_{15}''[\text{H}]^2)(2k_{23}[\text{B}] - k_{22})(k_{18} + k_{19}[\text{A}])}{(2k_{18} + k_{19}[\text{A}](k_{22} + k_{23}[\text{B}]))}. \end{aligned} \quad (4.10)$$

A (4.5) egyenletet felírhatjuk a következő formában, miután behelyettesítettük a (4.6) és (4.10) egyenleteket:

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{B}]}{dt} = k_{14}[\text{A}][\text{B}] - k_{-14}[\text{C}] + k_{16}[\text{H}]^{-1}[\text{C}][\text{B}] + (k_{15}[\text{H}] + k_{15}'[\text{H}][\text{K}] + k_{15}''[\text{H}]^2)[\text{C}] + \\ + [\text{C}] \frac{2k_{16}[\text{H}]^{-1}[\text{B}](2k_{18} + 3k_{19}[\text{A}](k_{22} + k_{23}[\text{B}]))}{(2k_{18} + k_{19}[\text{A}](k_{22} + k_{23}[\text{B}]))} + \\ + [\text{C}] \frac{2(k_{15}[\text{H}] + k_{15}'[\text{H}][\text{K}] + k_{15}''[\text{H}]^2)(2k_{23}[\text{B}] - k_{22})(k_{18} + k_{19}[\text{A}])}{(2k_{18} + k_{19}[\text{A}](k_{22} + k_{23}[\text{B}]))}. \end{aligned} \quad (4.11)$$

4. A tritionát-klór-dioxid reakció kinetikai vizsgálata

Figyelembe véve, hogy

$$[C]_{ss} = \frac{k_{14}[A][B]}{k_{-14} + k_{15}[H] + k_{15}'[H][K] + k_{15}''[H]^2 + k_{16}[H]^{-1}[B]} \quad (4.12)$$

és behelyettesítve a (4.12) egyenletet a (4.11) egyenletbe, majd elvégezve a lehetséges átalakításokat a következő kifejezéshez jutunk:

$$\begin{aligned} -\frac{dB}{dt} = & \frac{k_{14}[A][B]}{k_{-14} + k_{15}[H] + k_{15}'[H][K] + k_{15}''[H]^2 + k_{16}[H]^{-1}[B]} \cdot \\ & \cdot \left(\frac{8k_{16}[H]^{-1}[B](k_{18} + k_{19}[A]) + 2(k_{15}[H] + k_{15}'[H][K] + k_{15}''[H]^2)k_{18}}{2k_{18} + k_{19}[A]} \right) + \\ & + \frac{k_{14}[A][B]}{k_{-14} + k_{15}[H] + k_{15}'[H][K] + k_{15}''[H]^2 + k_{16}[H]^{-1}[B]} \cdot \\ & \cdot \left(+ \frac{6(k_{15}[H] + k_{15}'[H][K] + k_{15}''[H]^2)k_{23}[B](k_{18} + k_{19}[A])}{(k_{22} + k_{23}[B])(2k_{18} + k_{19}[A])} \right) \end{aligned} \quad (4.13)$$

Megvizsgálva ezen egyenlet jobb oldalának első tagját azt láthatjuk, hogy a számlálójában a k_{-14} mellett az összes többi tag elhanyagolható. Ezt figyelembe véve, valamint egyszerűsítve k_{18} -cal és k_{23} -mal a következő egyenlethez jutunk:

$$\begin{aligned} -\frac{d[B]}{dt} = & K_{14}[A][B] \left(\frac{8k_{16}[H]^{-1}[B](1 + \frac{k_{19}}{k_{18}}[A]) + 2(k_{15}[H] + k_{15}'[H][K] + k_{15}''[H]^2)}{2 + \frac{k_{19}}{k_{18}}[A]} \right) + \\ & + K_{14}[A][B] \left((k_{15}[H] + k_{15}'[H][K] + k_{15}''[H]^2) \frac{6[B]\frac{k_{23}}{k_{22}}(1 + \frac{k_{19}}{k_{18}}[A])}{(2 + \frac{k_{19}}{k_{18}}[A])(1 + \frac{k_{23}}{k_{22}}[B])} \right) \end{aligned} \quad (4.14)$$

Ebből az egyenletből is megállapíthatjuk, hogy a tritionátion (A) részrendősége 1, mint ahogy azt a kezdeti sebességek módszerével is meghatároztuk. Azt is láthatjuk az (4.14) egyenletben, hogy a klór-dioxid (B) részrendősége a pH függvényében változik, nagyobb pH értékek esetén egy és kettő közé fog esni, mivel ha a pH nő, akkor a $(k_{16}[H]^{-1}[B])$ tag már nem elhanyagolható a $(k_{15}[H] + k_{15}'[H][K] + k_{15}''[H]^2)$ tag mellett. Ezenkívül láthatjuk a reakció komplex hidrogén- és kloridion függését is. Ez az egyenlet megerősíti azt a tényt, hogy k_{18} , k_{19} , k_{22} és k_{23} egymástól függetlenül nem határozható meg, csak k_{18}/k_{19} , valamint k_{22}/k_{23} határozható meg. Ezek az értékek a nemlineáris paraméterbecslés során korrelációt mutattak. A (4.14) egyenlet lehetőségét biztosít számunkra, hogy k_{15} , k_{15}' , k_{15}'' és k_{16} értékét meghatározzuk a kezdeti sebességekből. Sajnos ezzel a módszerrel k_{19}/k_{18} és k_{23}/k_{22} arányát nem tudtuk egyértelműen megadni, hiszen ezek a lépések a reakció sztöchiometriáját befolyásolják,

4. A tritionát–klór-dioxid reakció kinetikai vizsgálata

ezért ezen arányokat rögzítettük a nemlineáris paraméterbecslés során meghatározott értékekre: $k_{19}/k_{18} = 2070 \text{ M}^{-1}$ és $k_{23}/k_{22} = 835 \text{ M}^{-1}$. Ha $K_{14} = 10^{-4} \text{ M}^{-1}$, akkor $k_{15} = (7,4 \pm 1,0) \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k'_{15} = (1,5 \pm 0,5) \times 10^{10} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $k''_{15} = (1,5 \pm 0,1) \times 10^{12} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ és $k_{16} = 0,51 \pm 0,20 \text{ s}^{-1}$, amely értékek jó összhangban vannak a nemlineáris paraméterbecsléssel meghatározottakkal ((4.1) táblázat, a 49. oldalon). A számított értékek közötti különbség nem meglepő, mivel a (4.14) egyenletből származtatott adatoknál csak a reakciók kezdeti sebességét vettük figyelembe, míg a (4.1) táblázatban feltüntetett adatok meghatározásánál a teljes kinetikai görbét használtuk.

5. fejezet

A tritionát–klorit reakció vizsgálata

Miután a feltételezett alrendszer kinetikai vizsgálatát befejeztük, elkezdtük a széleskörű tanulmányozását a tritionát–klorit reakciónak. Sajnos azonban mind a mai napig nem sikerült egy olyan átfogó kinetikai modellt megadni, amellyel az (1.1) ábrán látható klór-dioxid koncentráció–idő görbék megfelelő pontossággal illeszthetők lennének. Méréseink során azonban kiderült, hogy a reakció hidrogénionra nézve szuperkatalitikus, így megfelelő kísérleti körülmények között alkalmas reakció lehet nemkevert oldatbeli jelenségek vizsgálatára.

5.1. Kísérleti rész

5.1.1. Felhasznált anyagok

A nátrium-tritionátot a (2.1.1) fejezetben leírtak szerint preparáltuk. A kereskedelmi forgalomban kapható nátrium-karbonáttal hígított 80 m/m%-os nátrium-kloritot az alábbi eljárással tisztítottuk:^{52,55}

- telített oldatot készítettünk a nátrium-kloritból,
- a karbonátion tartalmat bárium-karbonát csapadék formájában leválasztottuk, majd az oldatot centrifugáltuk és szűrtük,
- az esetlegesen feleslegben hozzáadott báriumionokat lecsaptuk nátrium-szulfáttal, amelyet egy újabb centrifugálás és szűrés követett,
- végül kétszer átkristályosítottuk 1:4 hideg víz:etanol elegyével, szűrtük, acetonnal mostuk,

5. A tritionát–klorit reakció vizsgálata

- egy hétig szárítottuk vákuumexszikátorban nátrium-hidroxid felett.

Az így előállított vegyszer nátrium-klorit tartalmát jodometriás titrálással ellenőriztük. A párhuzamos titrálások azt mutatták, hogy a preparátum legalább 99%-os tisztaságú. Az összes többi vegyszer a kereskedelmi forgalomban beszerezhető legnagyobb tisztaságú volt, felhasználásuk további tisztítás nélkül történt. Az oldatok pH-ját ecetsav/nátrium-acetát pufferrel szabályoztuk 4,25–5,15 értékek között. Minden mérés során a nátrium-acetát koncentrációja 0,167 M volt, az ionerősséget 0,5 M-os értéken tartottuk a szükséges mennyiségű nátrium-perklorát hozzáadásával. Az ecetsav pK_a értéke ilyen körülmények között 4,55.⁶⁸ Mind a kinetikai, mind a sztöchiometriai mérések alatt a hőmérsékletet $25,0 \pm 0,1$ °C értéken tartottuk. A tritionát- és a klorition kezdeti koncentrációja az alábbi határok között változott a mérések során: 0,57–31,7 mM és 0,39–15,7 mM. 120 különböző kinetikai mérést végeztünk és számos kísérletet megismételtünk, hogy ellenőrizzük a kísérleti görbék reprodukálhatóságát is.

Az 1D-front tanulmányozásánál a tritionát-, a klorit- és a hidroxidion koncentrációi az alábbi határok szerint változtak: 1,0–20,0 mM, 2,4–60,0 mM és 1,0–20,0 mM. A mérés megkezdése előtt a reaktánsokat a szükséges mennyiségben összekevertük, elsőnek a nátrium-tritionát és a nátrium-hidroxid oldatot, majd ezek után adtuk hozzá a számított mennyiségű nátrium-klorit oldatot, így elkerültük a front spontán begyulladását. A reakciófront előrehaladtát brómfenolkék indikátorral tettük láthatóvá, melynek koncentrációja 0,0597 mM. A reakciót egy csepp 0,1 M-os sósav oldattal indítottuk el a kapilláris cső egyik végén. A kapilláriscsövet vízszintesen helyeztük el minden mérés során. Ezen kísérleteket 25 ± 1 °C hőmérsékleten végeztük.

5.1.2. A mérési módszerek, műszerek

A reakciót egy Zeiss S10-es és egy S600-as diódasoros spektrofotométerrel követtük 270–600 nm közötti hullámhossz tartományban, legalább 90%-os konverzióig, bizonyos esetekben ez akár fél napig is tartott. A méréseket egy 1 cm optikai úthosszú küvettában végeztük, melybe teflonbevonatú mágneses keverőt helyeztünk és egy teflon dugóval zártuk le. A kezdeti sebességeket 3 hullámhosszon tanulmányoztuk, 360 nm-en, ahol csak a klór-dioxid rendelkezik moláris abszorbanciával ($\epsilon = 1180 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) és 270 nm-en vagy 290 nm-en, ahol a leginkább elnyelő részecske a klorition ($\epsilon = 126,0 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ és $\epsilon = 93,7 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

5. A tritionát–klorit reakció vizsgálata

Az 1D-front terjedésének vizsgálatához egy kb. 50 cm hosszú kapilláriscsövet használtunk, melynek belső átmérője $0,733 \pm 0,006$ mm. Miután egy csepp sósavval elindítottuk a reakciót, a front terjedését legalább 30 cm-en keresztül követtük. A kiértékelés során az első 1–2 cm-t elhagytuk, hogy a kezdetben hozzáadott proton mennyisége már ne játsszon szerepet a front terjedési sebességének a meghatározásában.

5.1.3. Számításoknál használt módszerek

Az egydimenziós reakciófront szimulálás esetén az i . részecske koncentráció változását az idő (t) és a hely (x) függvényében az alábbi parciális differenciál egyenlettel (PDE) lehet meghatározni:

$$\frac{\partial c_i(x, t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i(x, t)}{\partial x^2} + \sum_{j=1}^n S_{i,j} r_j \quad (5.1)$$

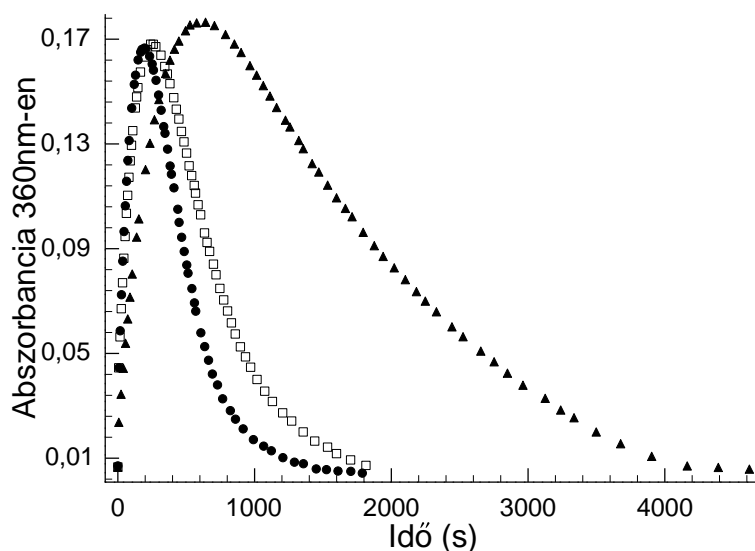
ahol D_i a i . részecske diffúziós állandója, $S_{i,j}$ az i -edik részecske sztöchiometria együtthatója a j -edik reakciólépésben, r_j a j -edik reakciólépés sebessége és n a reakció lépések száma a modellben. Ez az egyenletrendszer integrálható,⁹⁵ ha minden részecskére fel tudjuk írni a parciális differenciál egyenletet, ismerjük a kiindulási koncentrációkat, a diffúziós együtthatókat, valamint az adott reakciónak a sztöchiometriáját és sebességi egyenletét. Az integrálás a BDF2 módszerrel történt⁹⁵ úgy, hogy egy 2 cm hosszú csövet 20001 cellára osztottuk. Az első 1000 cellában a koncentráció viszonyokat úgy állítottuk be, mintha a reakció már 100%-os konverzió alatt tartana, a maradék celláknál az oldatösszetételeket 0%-os konverzió szerint állítottuk be. A csövek végén a diffúzió csak a cső belseje felé haladhatott.

A front pozíciójának (x_f) a cső azon pontját tekintettük, ahol a hidrogénion koncentrációja $[H^+] = 8 \times 10^{-5}$ M. A front terjedési sebességét x_f – t diagram meredekségéből határoztuk meg. Minden esetben az x_f – t ábra tökéletesen lineáris összefüggést mutatott.

5.2. Eredmények

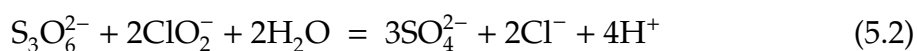
5.2.1. Sztöchiometria vizsgálatok

Az (5.1) ábrán tipikus kinetikai görbéket mutatunk be különböző kiindulási tritionátion koncentrációknál. Látható, hogy a klór-dioxid ebben az esetben a reakció

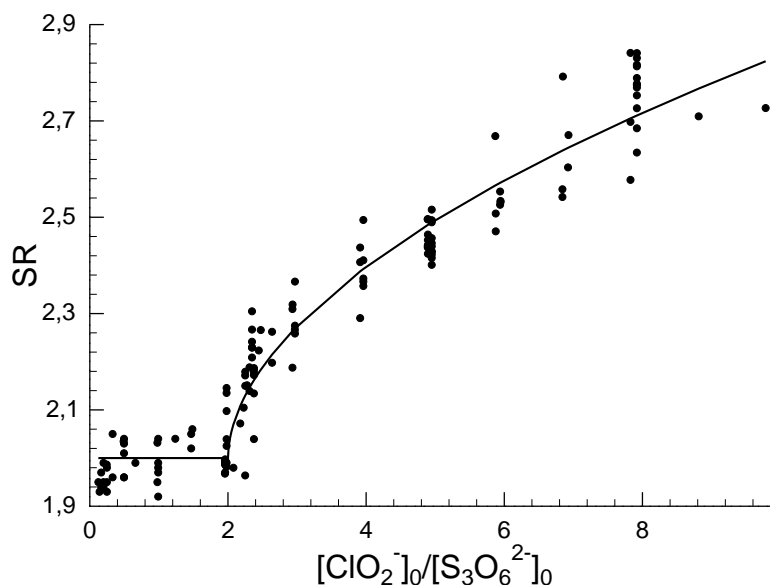


5.1. ábra. Mért abszorbancia-idő görbék tritionácion feleslegben. Kísérleti körülmények: $[\text{ClO}_2^-]_0 = 3,93 \text{ mM}$, $\text{pH} = 4,85$, $[\text{S}_3\text{O}_6^{2-}]_0/\text{mM} = 7,94(\blacktriangle)$, $19,8(\square)$ és $27,8(\bullet)$.

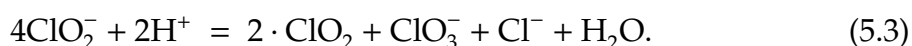
köztterméke, de mint ahogy az (1.1) ábrán bemutattuk, lehet a reakció végterméke is. A (4.2.1) részben megállapítottuk, hogy a klór-dioxid–tritionát reakció sztöchiometriája nagyon összetett. Ebből arra lehet következtetni, hogy a tritionát–klorit reakció sztöchiometriája is rendkívül összetett. Klorition feleslegben, ahol a klór-dioxid végtermék, a sztöchiometriai arány (SR^*) meghatározható a fogyott klorit- és a fogyott tritionácion arányából. A maradék klorition mennyiségét az alábbi módon számoltuk ki: a látható hullámhossz-tartományban mért spektrumból meghatároztuk a klór-dioxid koncentrációját, majd kiszámoltuk annak abszorbancia hozzájárulását 270 nm, ahol csak a kloritionnak és a klór-dioxidnak van elnyelése. Ezután a 270 nm mért abszorbanciát korrigáltuk a klór-dioxid abszorbanciájával és a maradék abszorbanciából meghatároztuk a visszamaradt klorition mennyiségét. Az (5.2) ábra egyértelműen mutatja, hogy tritionácion feleslegben az SR értéke körülbelül kettő és ahogy nagyobb és nagyobb lesz a klorition felesleg a sztöchiometriai arány értéke növekszik. Ez azt sugallja, hogy a reakció pontos sztöchiometriáját az alábbi reakciók lineáris kombinációjával határozhatjuk meg:



$$*([\text{ClO}_2^-]_0 - [\text{ClO}_2^-]_\infty) / [\text{S}_3\text{O}_6^{2-}]_0$$



5.2. ábra. Mért (szimbólumok) sztöchiometriai arányok a reaktánsok kezdeti koncentráció arányának függvényében pufferelt körülmények között.

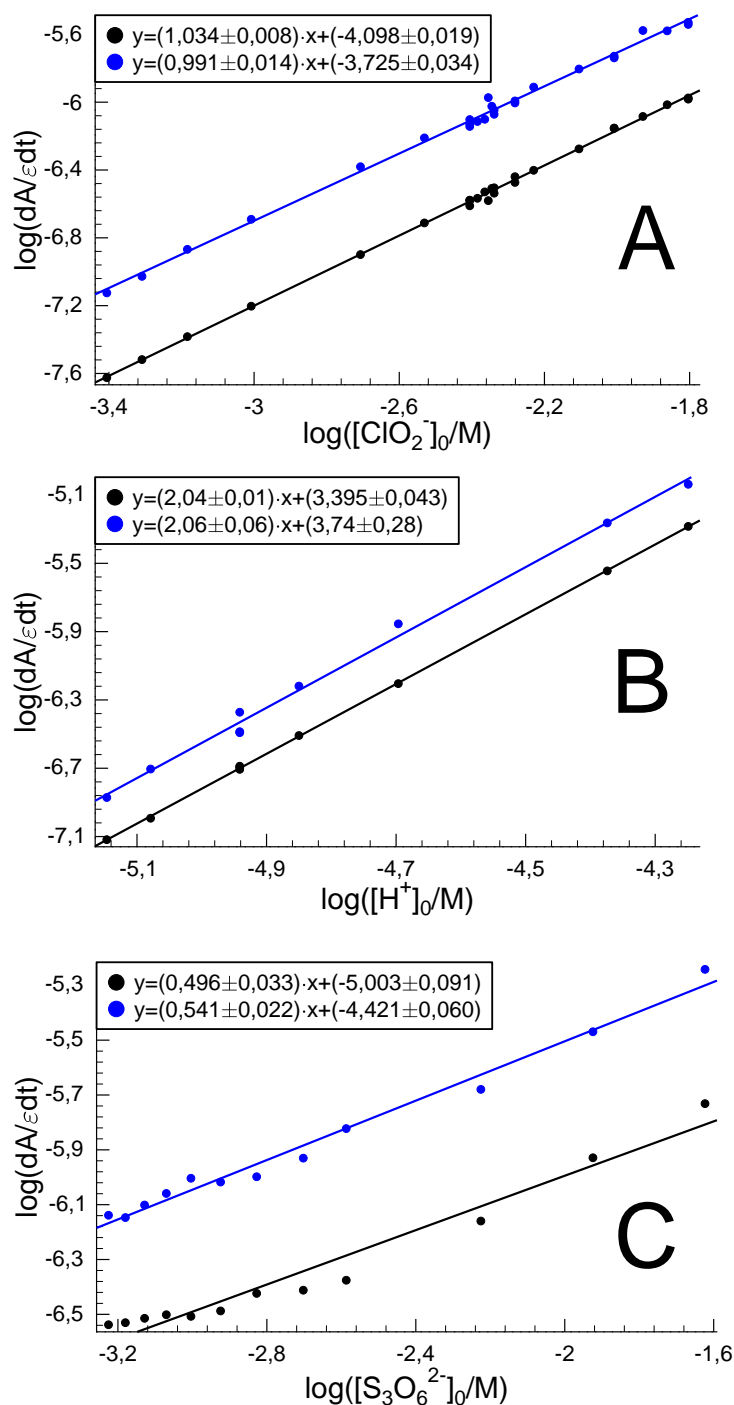


Ez elméletileg azt jelenti, hogy az SR értéke nagyon nagyra növekedhet, de a mérési körülményeink között — pufferelt közeg, 10-nél kisebb kiindulási klorit-ion/tritionátion arány — ez az értéke nem haladta meg a hármat.

5.2.2. Kezdeti sebességek módszere

Kezdeti sebességek módszerével két hullámhosszon értékeltük ki a mérési eredményeinket. Ezek a hullámhosszok 360 nm, ahol csak a fejlődő klór-dioxidnak van elnyelése, valamint 290 nm, ahol a fő elnyelő részecske a klorit-ion. Az így elért eredményeket az (5.3) ábrán mutatjuk be. Az tisztán látszik, hogy a klorit-ion részrendűsége egy, a hidrogénioné pedig kettő, ezen két részecske log–log diagramja tökéletes egyenest ad. A meghatározott részrendűségeket helyesnek tekinthetjük, mivel mind a klór-dioxid fejlődésének sebessége, mind pedig a klorit-ion fogyása alapján meghatározott értékek a kísérleti hibán belül megegyeznek. Az (5.3) ábra C része alapján megállapítható, hogy a tritionátion részrendűsége nem egész szám, log–log diagramja nem egyenes, amely alapján arra lehet következtetni, hogy rész-

5. A tritionát–klorit reakció vizsgálata



5.3. ábra. Kezdeti sebességek tanulmányozása pufferelt körülmények között: (A) $[S_3O_6^{2-}]_0 = 1,984$ mM és pH = 4,55; (B) $[S_3O_6^{2-}]_0 = 1,984$ mM és $[ClO_2^-]_0 = 15,71$ mM; (C) $[ClO_2^-]_0 = 5,823$ mM és pH = 4,55. A fekete és a kék szimbólumok a dA/dt -ből meghatározott kísérleti adatok 360 nm-en ($\epsilon = \epsilon_{ClO_2} = 1180$ M⁻¹cm⁻¹) és 290 nm-en ($\epsilon = \epsilon_{ClO_2^-} = 93,7$ M⁻¹cm⁻¹).

5. A tritionát–klorit reakció vizsgálata

rendűsége már a reakció kezdeti szakaszán is változhat. Igaz ez nem meglepő, mivel a tetracionát–klorit reakcióban is megfigyelhető hasonló jelenség.⁵³ Mivel az (5.3) ábra C részének adatsoraira a legjobban illeszkedő egyenesek meredekségének értéke kb. 0,5, ezért a reakció kezdeti sebességét leíró egyenletben a tritionátion koncentrációja a 0,5 hatványon szerepel. Így az alábbi sebességi egyenletet javasoljuk méréseink alapján:

$$-\frac{d[\text{ClO}_2^-]}{dt} = k_{27}[\text{S}_3\text{O}_6^{2-}]^{1/2}[\text{ClO}_2^-][\text{H}^+]^2, \quad (5.5)$$

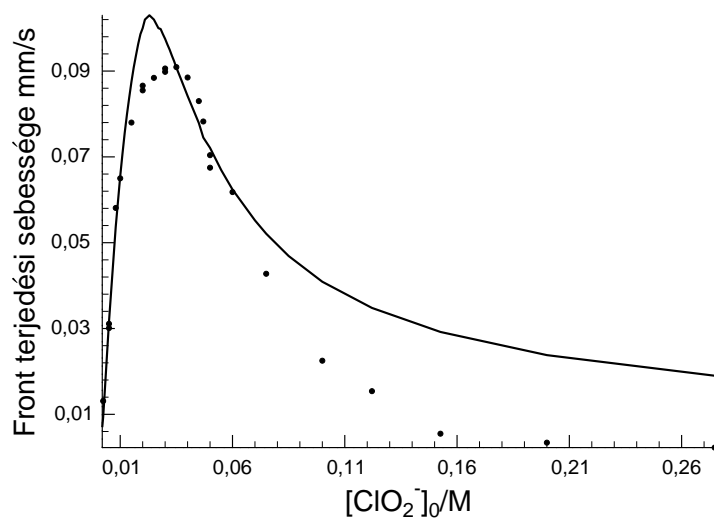
ahol k_{27} számításaink szerint $(6,9 \pm 0,9) \times 10^6 \text{ M}^{-2,5} \text{ s}^{-1}$.

5.2.3. 1D-front sebességének tanulmányozása

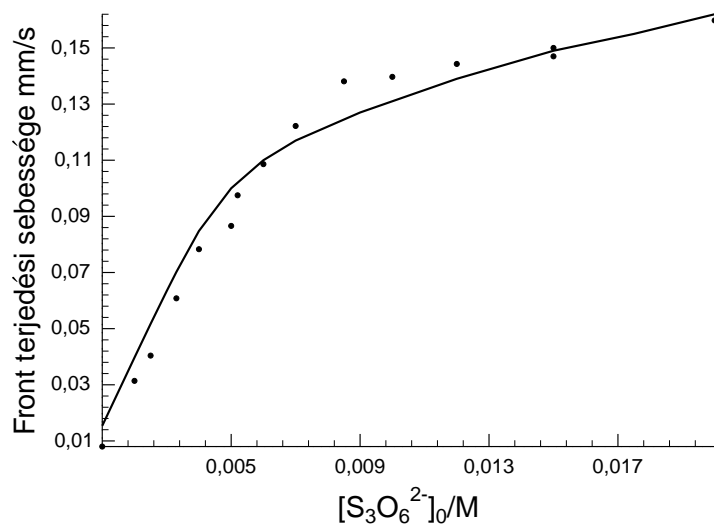
A tritionát–klorit reakció vizsgálata során kiderült, hogy a reakció szuperkatalitikus hidrogénionra nézve, ezért megvizsgáltuk, hogy találunk-e olyan kísérleti körülményeket, ahol a tritionát–klorit reakció nemkevert körülmények között frontreakcióként viselkedik. Ez azért is lenne nagyon hasznos, mert a tritionát–a tetracionáttal^{62,63} szemben órákig stabil lúgos körülmények között, így annak hidrolízisével nem kell számolni. Ezen vizsgálatok eredményeit láthatjuk az (5.4)–(5.6) ábrákon. A kísérletileg mért görbék jellegzetességeit az alábbiakban foglalhatjuk össze:

- ahogy az (5.4) ábra mutatja, a reakciófront sebessége egy maximumgörbe szerint változik, ha növelem a klorition koncentrációját,
- tovább növelve a klorition koncentrációját a reakciófront elhal,
- állandó klorition koncentráció mellett növelve a tritionátion koncentrációját a frontsebesség– $[\text{S}_3\text{O}_6^{2-}]_0$ görbe telítési jellegű ((5.5) ábra),
- ha állandó tritionát- és klorition koncentráció mellett növelem a $[\text{OH}^-]_0$ -t, akkor a front terjedési sebessége csaknem lineárisan csökken, amíg a front le nem áll.

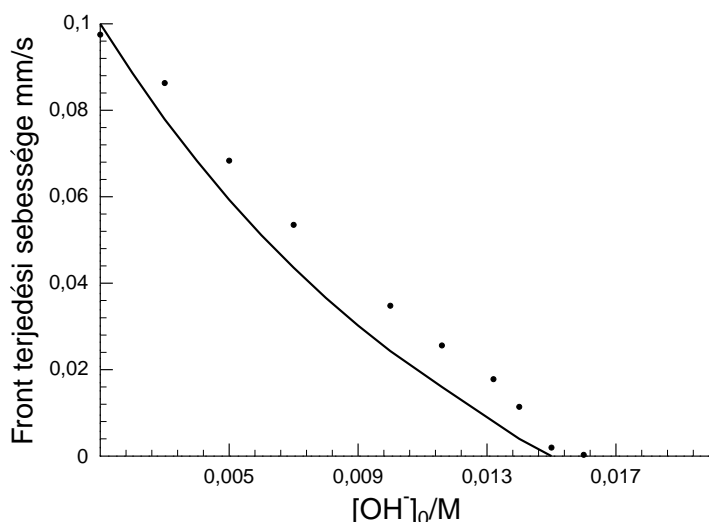
Számunkra teljesen új jelenséget mutat az (5.4) ábra, nevezetesen, hogy nagy klorition koncentrációknál a reakciófront elhal. A Lutheri összefüggés alapján¹⁴ azt várnánk, hogy a kiindulási klorition koncentrációjának a növekedése miatt a front



5.4. ábra. Mért (szimbólumok) és számolt (folytonos vonal) front terjedési sebességek a $[\text{ClO}_2^-]_0$ függvényében. Kísérleti körülmények: $[\text{S}_3\text{O}_6^{2-}]_0 = 5,0 \text{ mM}$ és $[\text{NaOH}]_0 = 1,0 \text{ mM}$.



5.5. ábra. Mért (szimbólumok) és számolt (folytonos vonal) front terjedési sebességek a $[\text{S}_3\text{O}_6^{2-}]_0$ függvényében. Kísérleti körülmények: $[\text{ClO}_2^-]_0 = 20,0 \text{ mM}$ és $[\text{NaOH}]_0 = 1,0 \text{ mM}$.



5.6. ábra. Mért (szimbólumok) és számolt (folytonos vonal) front terjedési sebességek a $[\text{OH}^-]_0$ függvényében. Kísérleti körülmények: $[\text{ClO}_2^-]_0 = 20,0 \text{ mM}$ and $[\text{S}_3\text{O}_6^{2-}]_0 = 5,0 \text{ mM}$.

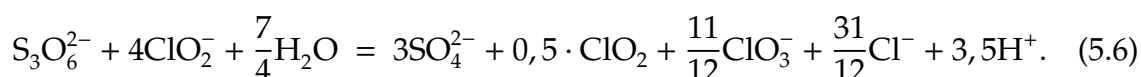
terjedési sebessége is növekszik. Az ebben az esetben tapasztalható jelenség magyarázható az el nem reagált klorit ion protonálódásával, ami miatt csökken a szabad autokatalizátor mennyisége. A klorit ion ilyen jellegű hatását már korábban említették,⁶⁰ de ily nagymértékű effektusra nem találtunk példát az irodalomban.

Az (5.5) ábrán látható görbealak magyarázata a következő: klorit ion feleslegben a reakció nem a termodinamikailag legkedvezőbb sztöchiometria szerint játszódik le ((5.2) egyenlet), így a keletkező proton mennyisége folyamatosan növekszik, ahogy csökken a klorit ion felesleg. Egy bizonyos tritionát/klorit arány után a fejlődő proton mennyisége már nem növekedhet tovább, mert az SR elérte a kettőt. Ezek után a front sebessége még kis mértékben nő a növekvő $[\text{S}_3\text{O}_6^{2-}]_0$ hatására, ami magyarázható a Luther által javasolt egyenlettel,¹⁴ mely szerint a front terjedési sebessége arányos az autokatalitikus út látszólagos elsőrendű sebességi együtthatójának gyökével, így az a tritionát ion koncentrációjának a negyedik hatványával arányos.

A kísérleti tapasztalataink alapján azt lehet mondani, hogy a reakció alkalmas nemkevert rendszerekben fellépő jelenségek vizsgálatára. A továbbiakban arra fókuszáltunk, hogy 1:3 és 1:6 tritionát/klorit koncentrációarány között — ahol a reakciófront a leggyorsabb — megadjuk a reakció sztöchiometriáját. Ebben nagy segít-

5. A tritionát–klorit reakció vizsgálata

ségünkre volt az (5.6) ábra, mely alapján az mondható, hogy ezen arányok között a fejlődő proton mennyisége közel 3,5×-ese a kiindulási tritionátion mennyiségének. Ezen felül felhasználtuk azt a kísérleti tapasztalatot, hogy a spektrofotometriás mérések során a fejlődő klór-dioxid anyagmennyisége körülbelül egy nagyságrenddel kisebb mint a klorition anyagmennyisége. Ezen tapasztalatok alapján, 1:3 és 1:6 tritionát/klorit arányoknál az alábbi sztöchiometria érvényes nem pufferelt körülmények között:



Ezen egyenlet könnyen megadható a (5.2)–(5.4) egyenletek lineáris kombinációjával:

$$(5.6) = (5.2) + 0,25 \times (5.3) + 1/3 \times (5.4).$$

A fenti sztöchiometriához a korábbi (5.5) sebességi egyenletet rendeltük.

5.2.4. Az 1D-front terjedésének a modellje

Miután meghatároztuk a reakció kezdeti sebességét leíró egyenletet ((5.5) egyenlet) és a reakció sztöchiometriáját 1:3 és 1:6 tritionát/klorit koncentráció arányok között ((5.6) egyenlet) megpróbáltunk megadni egy egyszerűsített modellt, mellyel a front terjedési sebesség koncentrációfüggése leírható. A rendszer sztöchiometriáját és kinetikáját az (5.6) és az (5.5) egyenletek határozzák meg, de figyelembe kell venni az alábbi gyors protonálódási egyensúlyokat:



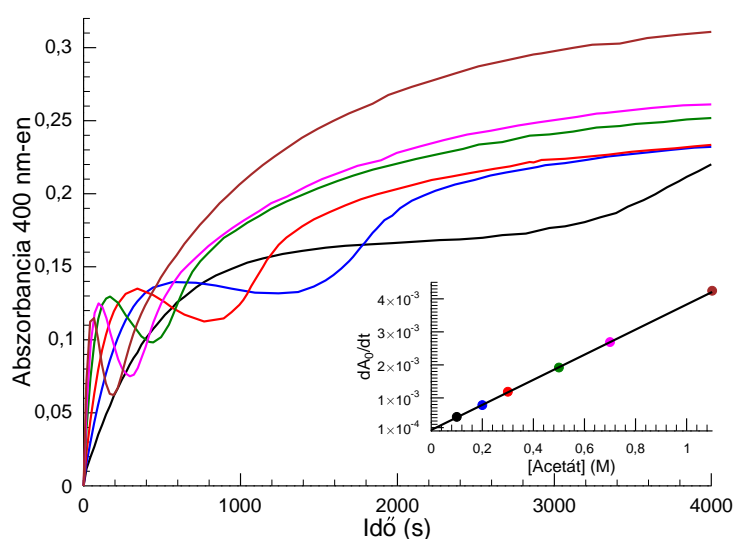
ahol a sebességi együtthatók értékeit a (5.1) táblázat tartalmazza, ezeket úgy választottuk meg, hogy az arányuk negatív logaritmusai kiadja a megfelelő pK értékeket.⁶⁸ A PDE számítások során az alábbi értékekre állítottuk be a diffúziós együtthatókat: $D_{\text{H}^+} = 1,4 \times 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$,⁹⁶ a $D_{\text{OH}^-} = 8 \times 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$,⁹⁶ a $D_{\text{S}_3\text{O}_6^{2-}} = 8,4 \times 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$, a $D_{\text{ClO}_2^-} = 1,3 \times 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$, a $D_{\text{HClO}_2} = 1,3 \times 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$, a $D_{\text{HSO}_4^-} = 1,1 \times 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$, továbbá a $D_{\text{SO}_4^{2-}} = 1,1 \times 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$.⁹⁶ A $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$, a ClO_2^- , a HClO_2 és a HSO_4^- diffúziós együtthatóját a szulfátion diffúziós állandójából számoltuk az alábbi közelítés alapján: $D_i \sqrt{M_i} = \text{állandó}$, ahol M_i a kérdéses ion moláris tömege.

5. A tritionát–klorit reakció vizsgálata

5.1. táblázat. A PDE számítások során használt sebességi együtthatók értékei.

sebességi együttható	paraméter értéke
k_{28}	$10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$k_{-28}[\text{H}_2\text{O}]$	$1,8 \times 10^{-3} \text{ Ms}^{-1}$
k_{29}	$10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
k_{-29}	$1,38 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$
k_{30}	$10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
k_{-30}	$5,75 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$

Az 1D-front terjedési sebességének számításainál kezdetben a k_{27} értékét a puffertelt közegben meghatározott adattal használtuk. Az illesztés végén úgy találtuk, hogy a legjobb egyezést a mért és a számított front terjedési sebességek között akkor kapjuk, ha k_{27} -et megváltoztatjuk az alábbi értékre: $1,02 \times 10^5 \text{ M}^{-2,5} \text{ s}^{-1}$. Az ezzel a sebességi együtthatóval meghatározott frontterjedési sebességeket láthatjuk a (5.4)–(5.6) ábrákon (folytonos vonal). Itt felmerült bennünk a kérdés, hogy miért van ekkora különbség a kezdeti sebességek módszerével meghatározott sebességi együttható és az illesztés során meghatározott sebességi együttható között. Az első ok, amire gondoltunk, az ionerősség. A spektrofotometriás mérések során az ionerősséget állandó, 0,5 M-es értéken tartottuk, viszont a csőkísérleteknél az ionerősséget nem állítottuk konstans értékre, azt a reaktánsok koncentrációja szabta meg. Ezzel a pozitív primer sóhatással a különbség egy részét meg tudtuk magyarázni, de nem az egészet. A következő ötlet, ami az eszünkbe jutott, az a speciális savkatalízis, ami előfordult a perjodát–tioszulfát rendszerben is.⁹⁷ Ezért úgy döntöttünk, megvizsgáljuk a reakciót állandó ionerősségen és pH-n úgy, hogy az ecetsav/acetát puffer koncentrációját változtatjuk. Az eredményt a (5.7) ábrán láthatjuk. Megfigyelhetjük, hogy ebben az esetben is jelentős pufferhatásról beszélhetünk, a reakció kezdeti sebessége számottevő mértékben nő a pufferkomponensek koncentrációjának a növekedésével. Ezen kívül látható az is, hogy az abszorbancia–idő profilok jelentősen változnak. A pufferkomponensek ezen hatását a végső kinetikai modell számításainál majd figyelembe kell vennünk. A beágyazott ábra segítségével meg tudjuk határozni a 0 M-os acetát koncentrációhoz tartozó kezdeti sebességet, a tengelymetszet alapján $k_{27} = (1,88 \pm 0,41) \times 10^5 \text{ M}^{-2,5} \text{ s}^{-1}$ -nek adódott. Ha figyelembe vesszük a jelentősen eltérő kísérleti körülményeket,



5.7. ábra. Mérési abszorbancia–idő görbék a tritionát–klorit reakcióban 1,5 M-os ionerősségen, amit szükséges mennyiségű NaClO_4 -el állítottunk be. A mérések során az $[\text{HOAc}]/[\text{OAc}^-] = 1$. A kísérleti körülmények a következők: $[\text{S}_3\text{O}_6^{2-}]_0 = 3,0 \text{ mM}$; $[\text{ClO}_2^-]_0 = 12,0 \text{ mM}$, $[\text{OAc}^-]_0/M = 0,1$ (fekete); 0,2 (kék); 0,3 (piros); 0,5 (zöld); 0,7 (rózsaszín); 1,1 (barna). A kis ábrán a kezdeti sebességeket ábrázoljuk, a szimbólum színe a kísérleti görbét jelenti amiből számítottuk az adott értéket. Az egyenes paraméterei a következők: meredekség $= (3,82 \pm 0,05) \times 10^{-3}$ és tengelymetszet $= (2,81 \pm 1,22) \times 10^{-5}$.

azt lehet mondani, hogy az eltérő módszerekkel meghatározott k_{27} -ek nagyon jó összhangban vannak egymással.

Azt meg kell jegyezni, hogy az általunk javasolt modell a front terjedési sebességére 1:3 és 1:6 tritionát/klorit koncentrációarányok között működik helyesen. Mivel ezen arányok mellett a legnagyobb front terjedési sebessége, várhatóan a későbbi modellszámításoknál és méréseknél ezen arányok mellett fogják vizsgálni a rendszert. Mint ahogy az látható a (5.4) ábrán is, nagy klorition felesleg mellett szisztematikus eltérés jelenik meg a mért és a számított front terjedési sebességek között. Ez magyarázható lehet azzal, hogy ilyen nagy, közel 50x-es klorition feleslegben az SR arány jelentősen eltolódik az (5.6) egyenletben leírthoz képest. Továbbá magyarázható azzal is, hogy a tritionátion részrendűsége már a reakció kezdeti szakaszában is változhat, mint ahogy az látható a (5.3) ábra C részén is. Ezen

5. A tritionát–klorit reakció vizsgálata

jelenségek ellenére úgy gondoljuk, hogy ez a rendszer ezzel a modellel alkalmas lehet 1:3 és 1:6 tritionát/klorit koncentráció arányok mellett nemkevert rendszerek kvantitatív vizsgálatára. A melléklet (M.4) ábráján egy ilyen 2D vizsgálat eredményét láthatjuk. A legfőbb előnye a klorit–tritionát rendszernek a CT-reakcióval szemben, hogy a tritionátion nagyságrendekkel stabilabb lúgos közegben a tertationáthoz képest,^{62,63} így lúgos körülmények között órákig eltartható anélkül, hogy bármilyen a tetracionát lúgos hidrolíziséhez hasonló mellékreakcióval számolni kellene a front terjedési sebességének kvantitatív leírásánál.

Összefoglalás

Ph.D. tanulmányaim keretében részletesen foglalkoztam a tritionátion redoxi-reakcióinak a kinetikai vizsgálatával. Tanulmányoztuk a jód–tritionát, a HOCl–tritionát, a klór-dioxid–tritionát, valamint a klorit–tritionát rendszerek kinetikai viselkedését. Az alábbiakban összefoglalom a munkánk során elért legfontosabb eredményeket.

Spektrofotometriásan vizsgáltuk a jód–tritionát rendszert 468 nm-en pufferelt közegben. Megadtuk a reakció sztöchiometriáját, amely mind jód, mind pedig tritionátion feleslegben egy egységes sztöchiometriai egyenlettel jellemezhető. Megállapítottuk, hogy a reakció pH független és jodidion inhibiált. Javaslatot tettünk egy 5 lépéses kinetikai modellre, amely segítségével értelmezni lehet a jodidion inhibiáló hatását. Megmutattuk, hogy a jodidion hatása nemcsak a trijodidion kisebb reakcióképességéhez köthető, hanem főként egy eltolt előegyensúlyhoz is a reaktánsok között. Ezen tulajdonságai a tritionát–jód rendszernek teljes analógiát mutatnak a tetrationát–jód rendszer sajátosságaival.^{65,66}

Megvizsgáltuk a tritionát–HOCl reakciót közel semleges pH-n, pufferelt közegben. Azt találtuk, hogy a Cl(I) mindkét formája kinetikailag aktív a tritionátionnal szemben. Megadtuk a reakció sztöchiometriáját, mely szerint a reakció nem jellemezhető egy egységes sztöchiometriai egyenlettel. HOCl feleslegben szulfát- és kloridion, míg tritionátion feleslegben szulfít-, szulfát- és kloridion a reakció végterméke. A szulfition jelenlétét formaldehides maszkírozással igazoltuk. A reakciót 285 nm-en vizsgáltuk, s az ezen a hullámhosszon mért kinetikai görbék alapján javaslatot tettünk a reakció 6 lépéses kinetikai modelljére, amelyet egy újabb lépéssel kiegészítve alkalmassá tettünk arra, hogy nemcsak pH = 7-nél, hanem 10 körüli pH környékén is értelmezhetővé válik a kinetikai görbék lefutása. A modell alapján azt vártuk, hogy nagy tritionátion feleslegben két közttermék — a $\text{S}_3\text{O}_6\text{OH}^-$ és a $\text{S}_3\text{O}_6\text{Cl}^-$ — felhalmozódik. Ezt az előrejelzést igazoltuk, több független kinetikai mérést végeztünk 225 nm-en, amelyek megerősítették ezt a tényt. Ezen 225 nm-

en végzett vizsgálatok rávilágítottak arra a problémára, hogy a javasolt kinetikai modell kiegészítésre szorul, mivel egy kicsi, de szisztematikus lokális maximumot tapasztaltunk az abszorbanca-idő görbék lefutásában. A jelenség sajnos kismértékűnek bizonyult (0,006 a.u.), nem tudtuk úgy felnagyítani, hogy képesek legyünk ezen kis változáshoz további lépéseket rendelni. Ezért további vizsgálatok szükségesek a rendszer kvantitatív megismerése érdekében.

Megvizsgáltuk a tritionát-klór-dioxid reakciót spektrofotometriásan pH = 4,35–5,70-es tartományban pufferelt közegben. Megállapítottuk, hogy a reakció nem jellemezhető egy egységes sztöchiometriai egyenlettel. Tritonátion feleslegben szulfát- és kloridion a reakció végterméke, míg klór-dioxid feleslegben klorátion is keletkezik a kloridion mellett. A klorátion keletkezését Raman spektroszkópiai mérésekkel erősítettük meg. Javaslatot tettünk egy 13 lépéses kinetikai modellre, mely alapján mind a hidrogénion, mind pedig a kloridion autokatalizátora a rendszernek. Megpróbáltuk a kloridion autokatalitikus hatását kimutatni, de az autokatalízisre jellemző S-alakú görbét kísérletileg nem tudtuk előállítani. Ezen mérések során megfigyeltük, hogy a klór-dioxid-idő görbék egy lokális minimumon mennek keresztül, ha növeljük a kloridion koncentrációját. Legjobb tudásunk szerint ez az első eset, hogy az overshoot-undershoot effektust a kloridionhoz lehetne kötni.

Megvizsgáltuk a tritionát-klorit reakciót mind kevert, mind nemkevert körülmények között. Kevert körülmények között spektrofotometriásan követtük a reakciót pufferelt közegben. Megállapítottuk, hogy a reakció hidrogénionra nézve szuperkatalitikus. Vizsgálataink során azt tapasztaltuk, hogy a reakció nem jellemezhető egy egységes sztöchiometriai egyenlettel. Megadtuk a reakció sztöchiometriai egyenletét tritionátion feleslegben, amelyet kiegészítve a klorit ion diszproporcionálódását leíró egyenletekkel képes visszaadni az adott körülmények között mérhető sztöchiometriát. 120 kinetikai mérés alapján megadtuk a reakció kezdeti szakaszát leíró sebességi egyenletet. Arra a következtetésre jutottunk, hogy a tritionátion részrendűsége már a reakció kezdeti szakaszán is változhat, méréseink alapján azt javasoltuk, hogy a tritionátion koncentrációja a 0,5. hatványon szerepeljen a sebességi egyenletben. Nemkevert körülmények között, puffert nem alkalmazva vizsgáltuk a reakciófront terjedését 1D geometriában. Megállapítottuk, hogy a reakció sztöchiometriája kismértékben eltolódik a pufferelt körülmények között meghatározottakhoz képest. Megadtunk egy sztöchiometriai egyenletet, amellyel jellemezhető a reakció sztöchiometriája 1:3 és 1:6 tritionát/klorit koncent-

rációarányok mellett, ahol a front terjedési sebessége a legnagyobb. Meghatároztuk a reakció kezdeti szakaszát leíró sebességi egyenlet sebességi együtthatóját a nemkevert vizsgálatok alapján is. Azt tapasztaltuk, hogy az így meghatározott érték közel 69-szer kisebb, mint amit pufferelt körülmények között találtunk. A sebességi együttható látszólagos csökkenését értelmezni tudtuk a pozitív primer sóhatással, valamint a nagymértékű specifikus savkatalízissel. Így összhangba tudtuk hozni a két vizsgálat során meghatározott sebességi együtthatók értékét. Továbbá megadtunk egy egyszerű kinetikai modellt, mely segítségével nemkevert oldatokban fellépő exotikus kémiai jelenségeket lehet kvantitatíven vizsgálni a tritionát–klorit rendszerrel. Az új rendszer nagy előnye a CT-reakcióval szemben, hogy jóval kevésbé érzékeny a lúgos körülményekre.^{62,63}

Irodalomjegyzék

- [1] E. O. Rössler, *Lectuer Notes in Biomathematics*, **1974**, 4, 546.
- [2] Nemlineáris dinamika és egzotikus kémiai jelenségek kémiai rendszerekben, szerk.: Gy. Bazsa, (Egyetemi jegyzet, Debrecen-Budapest-Gödöllő), **1992**.
- [3] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.*, **1900**, 35, 204.
- [4] E. Spitalsky, *Z. anorg. Chem.*, **1908**, 56, 179.
- [5] J. S. Morgen, *J. Chem. Soc.*, **1916**, 109, 274.
- [6] W. C. Bray, *J. Am. Chem. Soc.*, **1921**, 43, 1262.
- [7] B. P. Belouszov, *Oscillation and Traveling Waves in Chemical System*, szerk. R. J. Field; M. Burger, (Wiley-Interscience, London,) **1985**, 605.
- [8] A. M. Zsabotyinszkij, *Biofizika*, **1964**, 9, 306.
- [9] H. Deng, *Nature*, **1967**, 43, 589.
- [10] R. J. Field; E. Körös; R. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 8649.
- [11] K. H. Stern, *Chem. Rev.*, **1954**, 54, 79.
- [12] W. E. Garner; F. C. Randall, *J. Chem. Soc.*, **1924**, 125, 369.
- [13] E. S. Hedges; J. E. Myers, *J. Chem. Soc.*, **1925**, 127, 2432.
- [14] R. Luther, *Z. Elektrochemie*, **1906**, 12, 596.
- [15] K. Showalter; J. J. Tyson, *J. Chem. Educ.*, **1987**, 64, 742.
- [16] A. Hanna; A. Saul; K. Showalter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 3838.
- [17] D. M. Weitz; I. R. Epstein, *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 5300.

- [18] I. Nagypál; I. R. Epstein, *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 6285.
- [19] I. Lengyel; T. Barna; Gy. Bazsa, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1988**, 84, 229.
- [20] M. Orbán; P. De Kepper; I. R. Epstein, *J. Phys. Chem.*, **1982**, 86, 431.
- [21] M. Orbán; I. R. Epstein, *J. Phys. Chem.*, **1982**, 86, 3907.
- [22] J. Maselko; I. R. Epstein, *J. Chem. Phys.*, **1984**, 80, 3175.
- [23] I. Nagypál; Gy. Bazsa; I. R. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 3635.
- [24] C. C. Hong; W. H. Rapson, *Can. J. Chem.*, **1968**, 46, 2053.
- [25] Á. Tóth; I. Lagzi; D. Horváth, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 14837.
- [26] F. Gauffre; V. Labrot; J. Boissonade; P. D. Kepper; E. Dulos, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, 107, 4452.
- [27] D. Horváth; Á. Tóth, *J. Chem. Phys.*, **1998**, 108, 1447.
- [28] M. Fuentes; M. N. Kuperman; P. D. Kepper, *J. Phys. Chem. A*, **2001**, 105, 6769.
- [29] É. Jakab; D. Horváth; Á. Tóth, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, 4, 1317.
- [30] D. Horváth; T. Bánsági Jr; Á. Tóth, *J. Chem. Phys.*, **2002**, 117, 4399.
- [31] T. Bánsági Jr.; D. Horváth; Á. Tóth, *Phys. Rev. E: Stat. Nonlinear Soft Matter Phys.*, **2003**, 68, 026303.
- [32] T. Bánsági, Jr.; D. Horváth; Á. Tóth; J. Yang; S. Kalliadasis; A. D. Wit, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, **2003**, 68, 055301.
- [33] T. Bánsági Jr.; D. Horváth; and Á. Tóth, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 384, 153.
- [34] Z. Virányi; A. Szommer; Á. Tóth; D. Horváth, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, 6, 3396.
- [35] T. Bánsági Jr.; D. Horváth; Á. Tóth, *J. Chem. Phys.*, **2004**, 121, 11912.
- [36] D. A. Vasquez; A. D. Wit, *J. Chem. Phys.*, **2004**, 121, 935.
- [37] Z. Virányi; Á. Tóth; D. Horváth, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, 401, 575.
- [38] T. Rica; D. Horváth; Á. Tóth, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, 408, 422.

- [39] Z. Virányi; D. Horváth; Á. Tóth, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 3614.
- [40] D. Lima; A. D'Onofrio; A. D. Wit, *J. Chem. Phys.*, **2006**, *124*, 014509.
- [41] D. Horváth; S. Tóth; Á. Tóth, *Phys. Rev. Lett.*, **2006**, *97*, 194501.
- [42] T. Tóth; D. Horváth; Á. Tóth, *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, *442*, 289.
- [43] T. Tóth; D. Horváth; Á. Tóth, *J. Chem. Phys.*, **2007**, *127*, 234506.
- [44] T. Tóth; D. Horváth; Á. Tóth, *J. Chem. Phys.*, **2008**, *128*, 144509.
- [45] T. Tóth; D. Horváth; Á. Tóth, *J. Chem. Phys.*, **2008**, *129*, 019901.
- [46] T. Rica; D. Horváth; Á. Tóth, *J. Phys. Chem.*, **2008**, *112*, 14593.
- [47] G. Schuszter; T. Tóth; D. Horváth; Á. Tóth, *Phys. Rev. E: Stat. Nonlinear Soft Matter Phys.*, **2009**, *79*, 016216.
- [48] A. Tóth; B. Veisz; D. Horváth, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 5157.
- [49] J. Boissonade; E. Dulos; F. Gauffre; M. N. Kuperman; P. D. Kepper, *Faraday Discuss.*, **2002**, *120*, 353.
- [50] I. Szalai; F. Gauffre; V. Labrot; J. Boissonade; P. D. Kepper, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 7843.
- [51] M. Fuentes; M. N. Kuperman; J. Boissonade; E. Dulos; F. Gauffre; P. D. Kepper, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, **2002**, *66*, 056205.
- [52] Á. Tóth; D. Horváth; A. Siska, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1997**, *93*, 73.
- [53] A. K. Horváth; I. Nagypál; G. Peintler; I. R. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 6246.
- [54] A. K. Horváth; I. Nagypál; I. R. Epstein, *Inorg. Chem.*, **2006**, *24*, 9877.
- [55] G. Peintler; I. Nagypál; I. R. Epstein, *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 2954.
- [56] A. K. Horváth; I. Nagypál, *Int. J. Chem. Kinet.*, **2000**, *32*, 395.
- [57] A. K. Horváth; I. Nagypál; I. R. Epstein, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, *107*, 10063.
- [58] A. K. Horváth; I. Nagypál, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 4753.

- [59] A. K. Horváth; I. Nagypál; G. Peintler; I. R. Epstein; K. Kustin, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, *107*, 6966.
- [60] G. Peintler; Gy. Csekő; A. Petz; A. K. Horváth, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, 2356.
- [61] Virányi Zs, *Migráció- és diffúzióvezérelt instabilitás autokatalitikus reakciókban*, **2007**, *Disszertáció/PhD*, Szeged.
- [62] D. Varga; A. K. Horváth, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 7654.
- [63] E. Rolia; C. L. Chakrabarti, *Environ. Sci. Technol.*, **1982**, *16*, 852.
- [64] K. E. H. Hartz; J. S. Nicoson; L. Wang; D. W. Margerum, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 78.
- [65] A. D. Awtrey; R. E. Connick, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, *73*, 4546.
- [66] A. Kerek; A. K. Horváth, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*, 4235.
- [67] D. P. Kelly; P. A. Wood, *Methods Enzymol.*, **1994**, *234*, 457.
- [68] *IUPAC Stability Constant Database*; Royal Society of Chemistry: London, **1992-1997**.
- [69] G. Peintler; I. Nagypál; A. Jancsó; I. R. Epstein; K. Kustin, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *103*, 8013.
- [70] G. Peintler, *ZiTa, Version 5.0: A Comprehensive Program Package for Fitting Parameters of Chemical Reaction Mechanism*; Attila József University: Szeged, Hungary, **1989-1998**.
- [71] A. K. Horváth; I. Nagypál; I. R. Epstein, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 9877.
- [72] D. H. Turner; G. W. Flynn; N. Sutin; J. V. Beitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 1554.
- [73] M. Ruasse; J. Aubard; B. Galland; A. Adenier, *J. Phys. Chem.*, **1986**, *90*, 4382.
- [74] M. Eigen; K. Kustin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, *84*, 1355.
- [75] I. Lengyel; I. R. Epstein; K. Kustin, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 5880.

- [76] I. Lengyel; J. Li; K. Kustin; I. R. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 3708.
- [77] B. S. Yiin; D. W. Margerum, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 1559.
- [78] G. Peintler; I. Nagypál; I. R. Epstein, *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 2954.
- [79] B. Tonomura; H. Nakatani; M. Ohnishi; J. Yamaguchi-Ito; K. Hiromi, *Anal. Biochem.*, **1978**, 84, 370.
- [80] G. Peintler; A. Nagy; A. K. Horváth; T. Körtvélyesi; I. Nagypál, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, 2, 2575.
- [81] V. N. Kiryushov; L. I. Skvortsova, *Russ. J. Appl. Chem.*, **2005**, 78, 552.
- [82] D. Varga; A. K. Horváth, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, 113, 13907.
- [83] L. Xu; Gy. Csekő; T. Kégl; A. K. Horváth, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 7837.
- [84] K. D. Fogelman; Walker; D. W. Margerum, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 986.
- [85] D. M. Stanbury; J. N. Figlar, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 187, 223.
- [86] J. F. White: *Encyclopedia of Chemical Technology*; R. E. Kirk; D. F. Othmer; Eds.; Interscience Encyclopedia: New York, 696, **1949**.
- [87] G. Rábai; K. Kovács, *J. Phys. Chem. A*, **2001**, 105, 6167.
- [88] L. Wang; D. W. Margerum, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 6099.
- [89] A. K. Horváth; I. Nagypál, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 4753. 4758.
- [90] K. Suzuki; G. Gordon, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 3115.
- [91] K. E. H Hartz; J. S. Nicoson; L. Wang; D. Margerum, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 78.
- [92] G. A. Frerichs; T. M. Mlnarik; R. J. Grun; R. C. Thompson, *J. Phys. Chem. A*, **2001**, 105, 829.
- [93] G. Rábai; G. Bazsa; M. T. Beck, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 6746.
- [94] A. K. Horváth; I. Nagypál, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, 102, 7267.

- [95] Numerical Methods for Ordinary Differential Systems. The Initial Value Problem, szerk.: J. D. Lambert, 1. kiadás, **1991**, Chicester.
- [96] C. W Pan; W. Wang; A. K. Horváth; J. Xie; Y. Lu; Z. Wang; C. Ji; Q Gao, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 9670.
- [97] E. Rauscher; Gy. Csekő; A. K. Horváth, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 5802.

Köszönetnyilvánítás

Hálás köszönettel tartozom témavezetőmnek, Dr. Horváth Attila egyetemi docensnek, aki egyetemi és Ph.D. tanulmányaim alatt rengeteg segítséget nyújtott, akihez bármikor fordulhattam bármilyen problémával. Szakmai munkám során hasznos tanácsokkal látott el, de hagyott gondolkodni. Köszönöm türelmét, amit a disszertáció írása során mutatott.

Köszönöm Dr. Kollár László egyetemi tanárnak mindazon segítségét, amit a Pécsen töltött idő alatt kaptam tőle.

Köszönet illeti a doktori iskola vezetőjét, Dr. Kilár Ferenc egyetemi tanárt, aki mindig azonnal segített, ha problémám akadt a doktori képzés során.

Köszönettel tartozom szegedi oktatóimnak, különösen Dr. Nagypál István és Dr. Molnár Árpád egyetemi tanároknak, valamint Dr. Tóth Ágota és Dr. Peintler Gábor egyetemi docenseknek, akik támogatása nélkül nem indulhattam volna el ezen az úton.

Köszönöm a Szervetlen Kémia Tanszék dolgozóinak a segítségét, hogy mikor Szegedről megérkeztem — és persze a későbbiekben is — mindenben a segítségemre voltak.

Köszönöm Rauscher Evelinnek a HOCl-tritionát rendszer vizsgálata során nyújtott segítséget. Köszönöm neki a dolgozat alapos átolvasását.

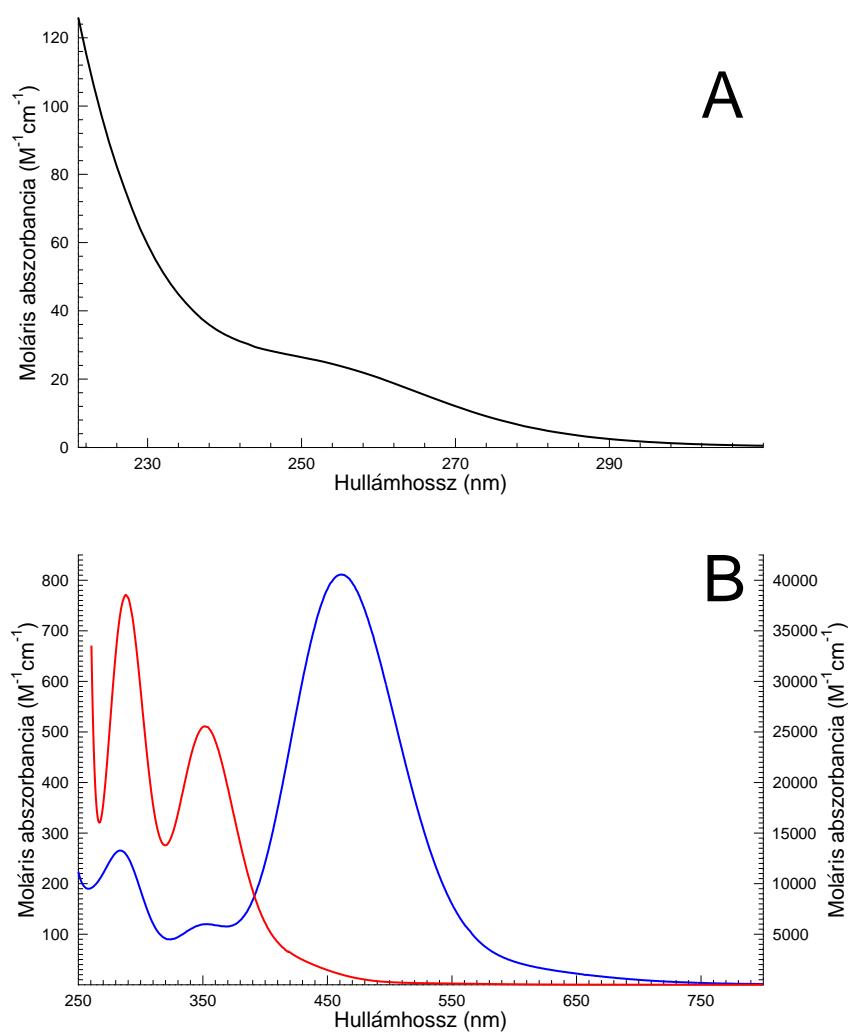
Köszönöm Papp Tamarának a csőkísérletek egy részének elvégzését.

Köszönöm Lin Rennek[†] az 1D-front sebességek kiszámítását.

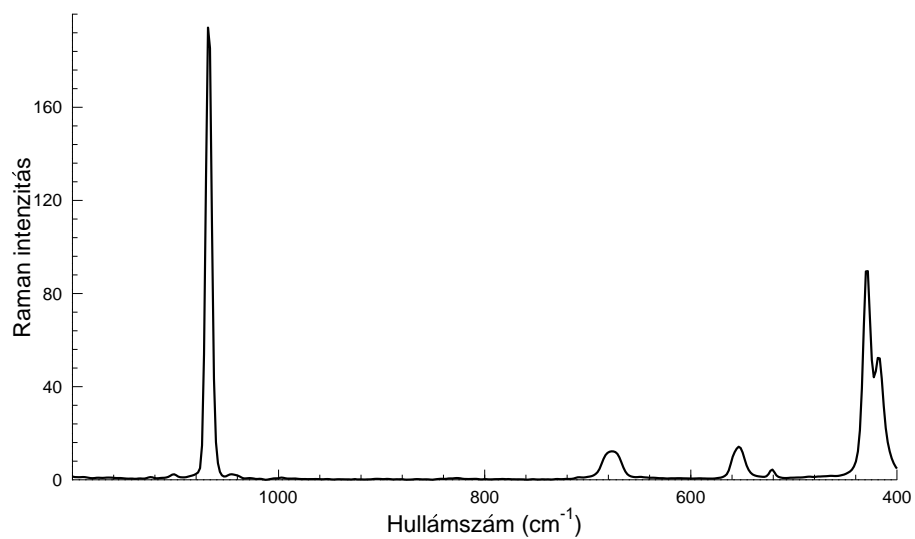
Végül, de nem utolsó sorban köszönöm menyasszonyomnak, Máté Kinga Vírának a dolgozat megírása során nyújtott segítségét. Köszönöm türelmét, hogy elviselt akkor is, mikor nem jutott dinnyeföld.

[†]China University of Mining and Technology, Xuzhou

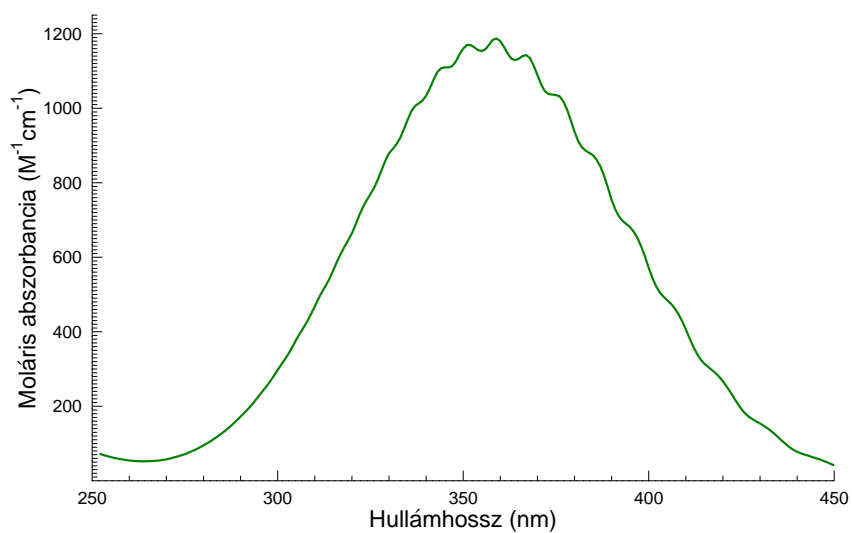
Melléklet



M.1. ábra. (A) ábra: A tritonátion moláris abszorbaniciája a hullámhossz függvényében. (B) ábra: A jód (kék vonal, bal oldali x-tengely) és a trijodidion (piros vonal, jobb oldali x-tengely) moláris abszorbaniciája a hullámhossz függvényében.



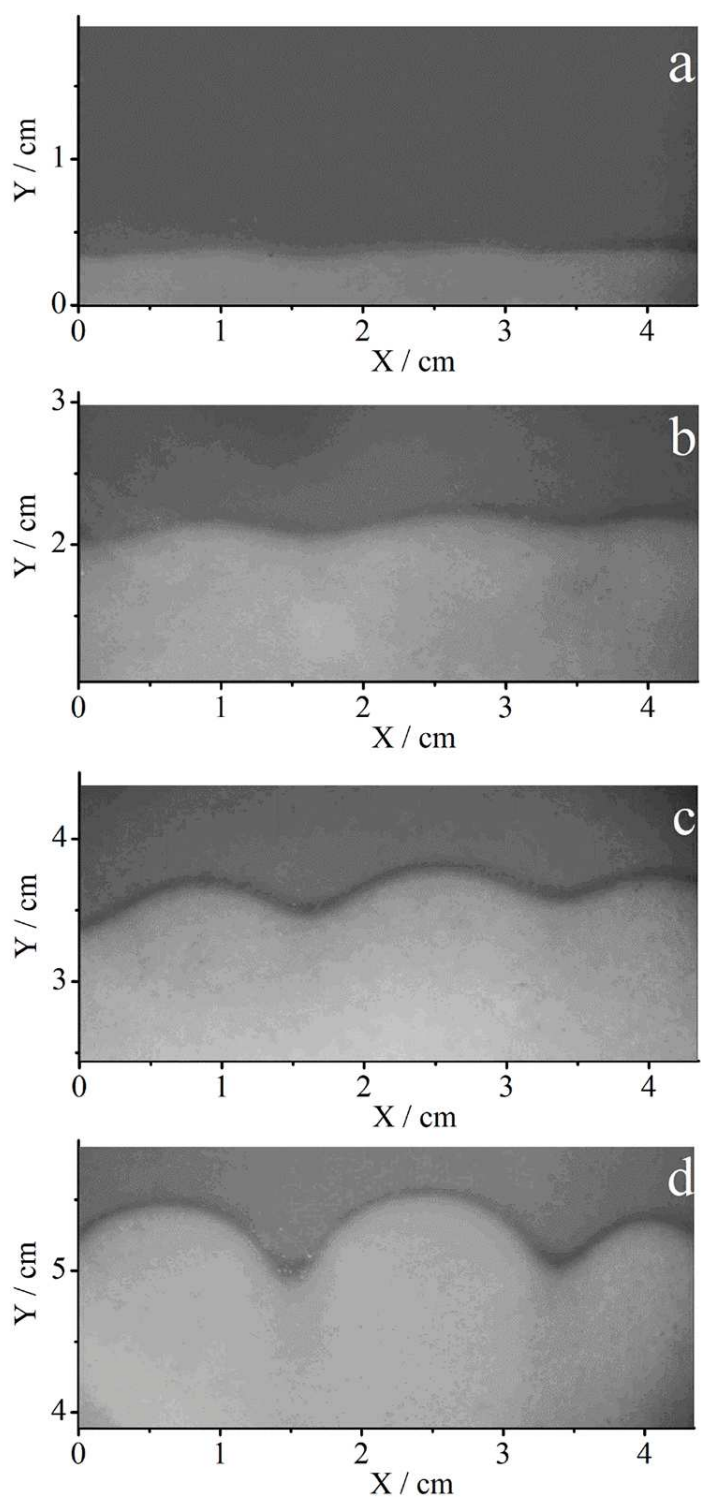
M.2. ábra. A tritionátion Raman spektruma.



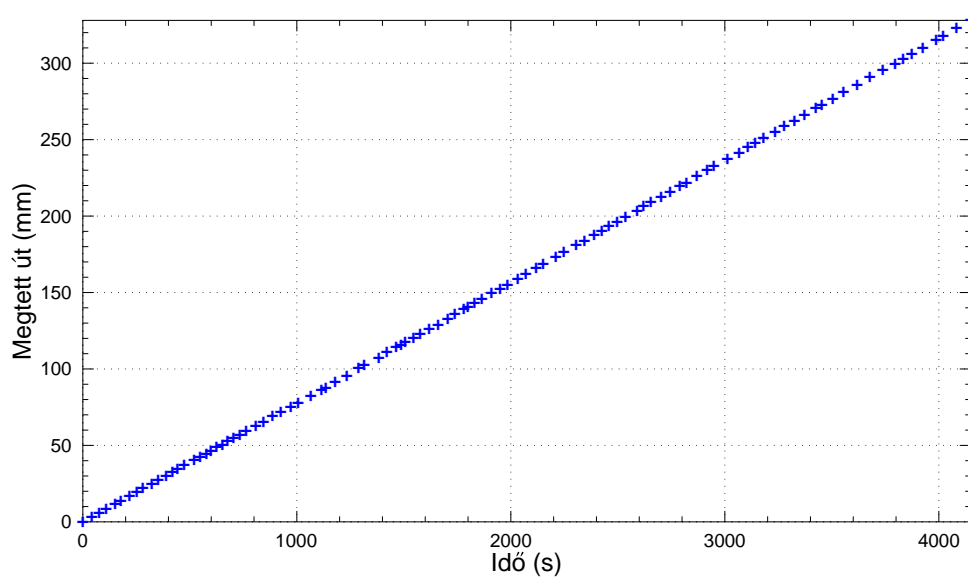
M.3. ábra. A klór-dioxid moláris abszorbanciája a hullámhossz függvényében.

M.1. táblázat. Mért SR ($SR = ([\cdot\text{ClO}_2]_0 - [\cdot\text{ClO}_2]_\infty) / [\text{S}_3\text{O}_6^{2-}]_0$) klór-dioxid feleslegben.

$[\cdot\text{ClO}_2]_0/\text{mM}$	$[\text{S}_3\text{O}_6^{2-}]_0/\text{mM}$	pH	$[\text{Cl}^-]_0/\text{mM}$	$[\cdot\text{ClO}_2]_\infty/\text{mM}$	SR
3,46	0,665	5,45	0	0,931	3,81
2,76	0,665	5,45	0	0,485	3,41
0,863	0,1	4,55	0	0,567	2,96
0,835	0,167	4,55	0	0,39	2,67
0,810	0,25	4,55	0	0,207	2,41
0,882	0,375	4,55	0	0,114	2,05
0,882	0,469	4,55	0	0,045	1,79
5,43	0,665	4,55	0	3,57	2,79
4,90	0,665	4,55	0	2,96	2,92
3,12	0,665	4,55	0	1,46	2,50
2,05	0,669	4,55	0	0,699	2,02
1,49	0,669	4,55	0	0,200	1,93
1,46	0,351	3,68	0	0,657	2,28
1,44	0,351	4,14	0	0,627	2,31
1,44	0,351	4,35	0	0,612	2,37
1,45	0,351	4,55	0	0,580	2,48
1,47	0,351	5,15	0	0,552	2,63
1,48	0,351	5,45	0	0,502	2,79
1,31	0,353	4,55	0	0,464	2,39
1,31	0,353	4,55	1,0	0,494	2,32
1,30	0,353	4,55	2,0	0,503	2,27
1,31	0,353	4,55	5,0	0,535	2,19
1,30	0,353	4,55	7,0	0,546	2,13
1,30	0,353	4,55	14,0	0,570	2,06



M.4. ábra. 2D-front vizsgálatok a klorit-tritionát rendszerben. Pillanatképek a kialakuló celluláris struktúráról különböző időpontokban. Kísérleti körülmények: $[\text{ClO}_2^-]_0 = 11,0 \text{ mM}$, $[\text{S}_3\text{O}_6^{2-}]_0 = 5,0 \text{ mM}$, $[\text{OH}^-]_0 = 1,0 \text{ mM}$, $[\text{PPA}]_0 = 1,0 \text{ mM}$. A képek időpontjai a reakció indítása után: 1 óra (a) 8 óra (b), 16 óra (c) és 24 óra (d).



M.5. ábra. Egy tipikus fronterjedést ábrázoló diagram az 1D-front vizsgálatokból. Látható, hogy a front sebessége állandó, mellékreakcióknak semmi jele. Kísérleti körülmények: $[\text{NaOH}]_0 = 1 \text{ mM}$; $[\text{S}_3\text{O}_6^{2-}]_0 = 5 \text{ mM}$; $[\text{ClO}_2^-]_0 = 30 \text{ mM}$. A front terjedését brómfenolkék indikátorral tettük láthatóvá, melynek koncentrációja: $0,0597 \text{ mM}$.